

Messung der elektrischen Leitfähigkeit an
einigen Proben natürlichen Olivins bei
hohen Drucken und Temperaturen

Manfred Schober

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Messung der elektrischen Leitfähigkeit an
einigen Proben natürlichen Olivins bei ho-
hen Drucken und Temperaturen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Manfred Schober
München

1970



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Angenheister

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 11. 1970

Inhaltsverzeichnis.

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Minerale als Halbleiter	2
2.1.	Bandmodell	2
2.2.	"Elektronen-hopping"-Modell	5
2.3.	Polaronenmodell	6
2.4.	Hall-Effekt	7
2.5.	Thermospannung	10
2.6.	Überführungs-Messungen	10
2.7.	Absorptions-Messungen	11
2.8.	Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern	12
3.	Beschreibung der Apparaturen und Eichungen .	13
3.1.	Hydraulische Presse und Hochdruckkammer	14
3.1.1.	Hydraulische Presse	14
3.1.2.	Hochdruckkammer ("belt")	15
3.1.3.	Probenraum	17
3.2.	Heizaggregat	18
3.3.	Eichungen	19
3.3.1.	Druckeichung bei Zimmertemperatur	19
3.3.2.	Druckeichung bei hohen Temperaturen	21
3.3.3.	Druckverteilung im Probenraum	23
3.3.4.	Temperaturmessung	24
4.	Meßmethoden	25
4.1.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	25
4.1.1.	Gleichstrom-Methode	26
4.1.2.	Wechselstrom-Methode	27
4.2.	Messung der Thermospannung an der Olivin-Pro- be	27
4.3.	Messung des Hall-Effektes an der Olivin-Probe	28
4.4.	Nebeneffekte	29
4.4.1.	Polarisation	29
4.4.2.	Kontaktwiderstand und Korngrenzen-Effekte ..	30
4.4.3.	Gültigkeit des verallgemeinerten Ohmschen Gesetzes	32

5.	Beschreibung und Aufbereitung der Olivin-Proben	33
5.1.	Allgemeines	33
5.2.1.	Herkunft und Chemismus der hier untersuchten Olivin-Probe I (polykristalline Probe)	34
5.2.2..	Herkunft und Chemismus der hier untersuchten Olivin-Probe II (polykristalline Probe)	35
5.2.3.	Herkunft und Chemismus der hier untersuchten Olivin-Probe III (Einkristall)	36
5.3.	Stabilität des Olivins	36
5.4.	Anordnung zur Erzeugung von definierten Sauerstoff-Partialdrucken	38
5.5.	Aufbereitung der Proben	41
5.5.1.	Formgebung	41
5.5.2.	Trocknung und Sinterung	41
6.	Ergebnisse	43
6.1.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit an ungesinterten Proben in Tabletten-Form	43
6.2.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit an gesinterten Proben in Tabletten-Form	47
6.3.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Einkristallen	49
6.4.	Messung der Thermospannung am Olivin vom Dreiser Weiher	50
6.5.	Messung des Hall-Effektes am Olivin vom Dreiser Weiher	51
7.	Diskussion der Ergebnisse	52
7.1.	Thermospannung und Hall-Effekt am Olivin vom Dreiser Weiher	52
7.2.	Einfluß der Wärmebehandlung des Olivins auf seine elektrische Leitfähigkeit	53
7.3.	Leitungsmechanismen im natürlichen Olivin ..	54
8.	Die elektrische Leitfähigkeit im Erdmantel abgeleitet aus hier beschriebenen Messungen	57
8.1.	Aufbau von Erdkruste und Erdmantel	57
8.2.	Leitfähigkeits- und Temperatur-Verteilung in Kruste und oberem Mantel	59

	Seite
8.2.1. Verteilung der Leitfähigkeit gewonnen aus magnetotellurischen Ergebnissen	60
8.2.2. Leitfähigkeit abgeleitet aus Labormessungen .	61
8.2.3. Temperatur-Verteilung in Erdkruste und obe- rem Erdmantel	62
9. Zusammenfassung	65
Anhang	67
Literaturverzeichnis	68

1. Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit wird die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen Olivinen behandelt, gemessen bei Temperaturen bis 1200°C und Drucken bis 60 kb. Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung des elektrischen Widerstandes von vermutetem Mantelmaterial und die Widerstands- und Temperatur-Verteilung im Erdinneren.

Erst seit dem Bau von geeigneten Hochdruck-Apparaturen in den fünfziger Jahren (Griggs et al. (1956), Boyd et al. (1958), Hall (1958)) sind Labormessungen an Mineralen unter hohen Drucken und Temperaturen, die den Bedingungen des oberen Erdmantels entsprechen, möglich. So untersuchte Hughes (1955) erstmals die elektrische Leitfähigkeit von natürlichem Peridotit zwischen $1100 - 1300^{\circ}\text{C}$ bei Drucken bis 8,5 kb. Parkhomenko et al. (1963) bestimmten die elektrische Leitfähigkeit von natürlichem Peridotit und Amphibol bei 400°C und Drucken bis 40 kb. Bradley et al. (1962, 1964) haben die elektrische Leitfähigkeit von synthetischem Fayalit, Forsterit und Olivin bei Drucken bis 47 kb und Temperaturen bis 700°C gemessen. Hamilton (1965) untersuchte die elektrische Leitfähigkeit von natürlichem Olivin und Periklas bis 31,8 kb und bis 600°C . Akimoto et al. (1965) bestimmten die Leitfähigkeit an Fayalit bei Drucken bis 62 kb und Temperaturen bis 930°C . Schult et al. (1969) und Staudacher (1968) untersuchten bei Drucken bis 48 kb und Temperaturen bis 950°C die elektrische Leitfähigkeit von natürlichem Olivin, Augit, Enstatit und Granat.

Zusammen mit den Ergebnissen der Magnetotellurik, wobei die elektrische Leitfähigkeit des Erdinneren als Funktion der Tiefe bestimmt wird (hier sind Arbeiten zu nennen von Lahiri et al. (1939), Cantwell et al. (1960), Angenheister (1963), Banks (1969), Price (1970)), können solche Labormessungen Aussagen über die Widerstands- und Temperatur-Verteilung des Erdinneren liefern.

2. Minerale als Halbleiter.

2.1. Bandmodell.

In der Regel können die elektrischen Eigenschaften von Mineralen mit dem für Halbleiter gültigen Bandmodell beschrieben werden. In diesem Modell denkt man sich die Valenzelektronen nicht wie in Metallen frei beweglich sondern an Energie-Intervalle (Bänder) gebunden. Von den verschiedenen Energie-Bändern im Halbleiter sind nur die beiden untersten an der elektrischen Leitung beteiligt: Das unterste, das sogenannte Valenzband, ist vollständig mit Elektronen besetzt. Durch ein Intervall, das auch verbotene Zone genannt wird und in dem sich keine Elektronen befinden, wird das Valenzband vom darüberliegenden Leitungsband getrennt. Das Leitungsband ist bei niedrigen Temperaturen nur mit wenigen Elektronen besetzt. Die Energie-Differenz zwischen beiden Bändern ist in Halbleitern etwa gleich 2 - 3 eV. Ist die Differenz größer, so hat man es mit Isolatoren zu tun. Wenn die verbotene Zone verschwindet, wenn sich also Valenzband und Leitungsband überlappen, spricht man von metallischen Leitern.

Enthalten Minerale Fremdatome, was bei natürlichen Mineralen meist der Fall sein wird, dann liegen im allgemeinen Energiebänder dieser Fremdatome innerhalb der verbotenen Zone. Fremdatome, welche leicht Elektronen abgeben (z.B. Elemente der V. Gruppe des Periodensystems) sind sogenannte Donatoren und haben ein Energie-Band unterhalb des Leitungsbandes nahe der oberen Grenze der verbotenen Zone (Energie-Differenz: 0,01 - 0,03 eV). Fremdatome, welche leicht Elektronen aufnehmen können (z.B. Elemente der III. Gruppe des Periodensystems) sind sogenannte Akzeptoren mit einem Band, dessen Energie-Niveau sich nur wenig von dem des Valenzbandes unterscheidet (Energie-Differenz: 0,01 - 0,03 eV). Die Abbildung 1 zeigt schematisch, wie man sich das Bandmodell vorzustellen hat.

Ein wichtiges Merkmal von Halbleitern ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Führt man einem idealen Halbleiter Energie zu, so werden Elektronen im Valenzband angeregt und erhalten die Energie des Leitungsbandes. Sie

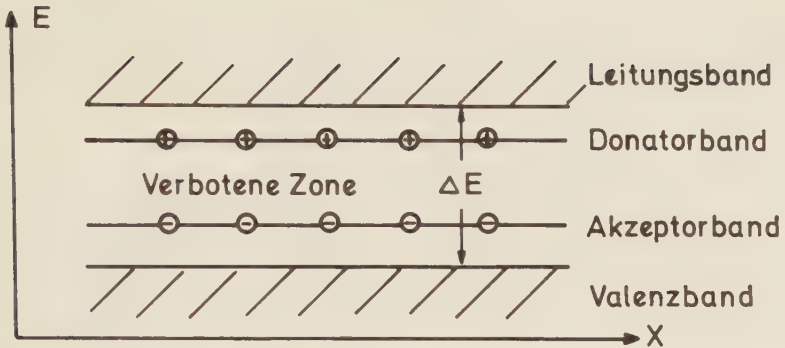


Abb. 1: Bandmodell eines Halbleiters mit Valenzband und Leitungsband. Zwischen beiden Bändern liegt die verbotene Zone mit Donator- und Akzeptor-Band.

überspringen dabei die verbotene Zone. Im Niveau des Leitungsbandes sind sie frei beweglich und stehen als negative Ladungsträger für die Leitung zur Verfügung. Im Valenzband lassen die Elektronen sogenannte Löcher (positive Ionen, Defektelektronen) zurück, welche bei angelegtem elektrischen Feld als positive Ladungsträger wirken. Gelegentlich fallen Elektronen wieder zurück ins Niveau des Valenzbandes und besetzen Löcher. Dieser Vorgang wird Rekombination genannt. Den gesamten Leitungsmechanismus, welcher auf thermischer Anregung und Rekombination der Elektronen beruht, nennt man Eigenleitung (intrinsic semiconduction).

Während in chemisch reinen Halbleitern die Konzentration (Anzahl der Ladungsträger pro cm^3) der Elektronen und Löcher gleich ist, findet man bei Mineralen meist Konzentrations-Unterschiede, welche durch das Mitwirken von Donatoren und Akzeptoren verursacht werden. In diesem Fall spricht man von Störstellenleitung (extrinsic semiconduction). Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß Elektronen vom Niveau des Donatorbandes in das Niveau des Leitungsbandes übergehen (n - Leitung) und Elektronen aus dem Valenzband vom Akzeptorband eingefangen werden, wobei im Valenzband "positive Löcher" entstehen (p - Leitung), die sich an der Leitung beteiligen. Störstellenleitung kann bereits bei Zimmertemperatur existieren, weil die erforderliche Anregungs-Energie klein ist.

Die elektrische Leitfähigkeit, welche durch Elektronen verursacht wird, ist proportional der Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen und der Beweglichkeit, welche diese in einem angelegten elektrischen Feld besitzen. Es gilt:

$$\sigma_e = q \cdot n_e \cdot \mu_e \quad (1)$$

(σ_e - Leitfähigkeit verursacht durch Elektronen in $(\Omega\text{m})^{-1}$;
 n_e - Konzentration der Elektronen; μ_e - Beweglichkeit der Elektronen in $\text{cm}^2/\text{Voltsec}$; q (Elementarladung) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb)

Die Leitung, welche durch Löcher verursacht wird, kann durch die Gleichung

$$\sigma_L = q \cdot n_L \cdot \mu_L \quad (2)$$

beschrieben werden. Für die gesamte Leitfähigkeit ergibt sich dann

$$\sigma_{\text{ges}} = q \cdot (n_e \cdot \mu_e + n_L \cdot \mu_L) \quad (3)$$

Für die Eigenleitung gilt $n_e = n_L = n_i$ und $\mu_e > \mu_L$ ($\mu_e \approx 10 - 10^3 \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$). Die Gleichung (3) geht dann über in

$$\sigma_i = q \cdot n_i \cdot (\mu_e + \mu_L) \quad (4)$$

In vielen Halbleitern überwiegt entweder n_e oder n_L , weshalb ein Term in der Klammer der Gleichung (3) vernachlässigt werden kann.

In Mineralen spielt neben der Leitung durch Elektronen besonders bei hohen Temperaturen Ionenleitung eine gewisse Rolle. Diese Leitung erfolgt, wenn sich die Ionen über Gitter-Defekte (Frenkel- oder Schottky-Defekte) durch das Gitter bewegen. Dabei ist ihre Beweglichkeit in einem elektrischen Feld sehr gering ($10^{-2} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$).

Erfolgt die Ionenleitung über Frenkel-Defekte, so begeben sich Kationen auf Zwischengitter-Plätze und lassen im Kationen-Untergitter eine Leerstelle zurück. Bei der Leitung über Schottky-Defekte wandern Kationen oder Anionen auf Leerstellen im Anionen- oder Kationen-Untergitter. Joffé (1960) konnte zeigen, daß die Zahl der Defekte mit wachsender Temperatur im allgemeinen ansteigt.

Für alle drei Leitungsmechanismen (Eigenleitung, Störstellen-

leitung, Ionenleitung) ergibt sich nach Joffé (1960), daß die Konzentration der Ladungsträger (Elektronen, Löcher, Ionen) exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Es gilt:

$$n = \text{const.} \cdot \exp(-E/kT) \quad (5)$$

(n - Konzentration der Ladungsträger; E - Aktivierungs-Energie; k - Boltzmann Konstante; T - absolute Temperatur).

Existieren mehrere Leitungsmechanismen, was in natürlichen Mineralen meist der Fall sein wird, kann man auf Grund der Gleichungen (3) und (5) bei höheren Temperaturen die gesamte Leitfähigkeit durch die Gleichung

$$\sigma = \sum \sigma_i \exp(-E_i/kT) \quad (6)$$

beschreiben. σ_i und E_i sind druck- und temperaturabhängige Größen. Durch logarithmieren der Terme der Gleichung (6) erhält man

$$\ln \sigma = \ln \sigma_i - E_i/kT. \quad (7)$$

Diese Gleichung gilt nur stückweise für ein bestimmtes i solange $\sigma_i \exp(-E_i/kT)$ sehr viel größer ist als die folgenden Glieder der Gleichung (6).

Im $^{10}\log$ ergibt sich aus Gleichung (7)

$$\log \sigma = \log \sigma_i - 0,43 E_i/kT. \quad (8)$$

In einem $\log \sigma - 1/T$ Diagramm hat diese Gleichung die Form einer Geraden, deren Steigung φ proportional der Aktivierungs-Energie E ist. Für E ergibt sich

$$E \approx 0,2 \text{ tg } \varphi. \quad (9)$$

2.2. "Elektronen-hopping"-Modell.

Das "Elektronen-hopping"-Modell wurde ursprünglich zur Beschreibung der elektrischen Leitung in Spinellen entwickelt (Verwey et al. 1947). Es mögen zwei- und dreiwertige Ionen des gleichen Metalls (z.B. Fe^{2+} , Fe^{3+} ; Mn^{2+} , Mn^{3+}) die Oktaederplätze im Spinell besetzen. Der Übergang eines Elektrons etwa vom Fe^{2+} -Ion zum Fe^{3+} -Ion (das Fe^{2+} -Ion wird dabei ein Fe^{3+} -Ion) bewirkt den

zur Leitung erforderlichen Ladungstransport



Das von den umgebenden Ionen herrührende elektrische Feld ist für beide Metallionen gleich groß, weil man voraussetzt, daß sich diese auf kristallographisch gleichwertigen Plätzen (Oktaederlücken) befinden. Beim Elektronen-Übergang überspringt das Elektron die Potentialschwelle der die Oktaederecken bildenden Sauerstoff-Ionen. Nach Zener et al. (1953) ist jedoch auch ein sogenannter Doppelaustausch möglich, wobei das Elektron zunächst vom Fe^{2+} -Ion zu einem O^{2-} -Ion und erst anschließend vom O^{2-} -Ion zum Fe^{3+} -Ion springt. Für beide Prozesse ist es notwendig, daß sich vor dem Elektronensprung ("hopping") die Metallionen durch Gitterschwingungen genügend nahe kommen. Je mehr also ein Gitter thermisch angeregt wird, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit eines "hopping"-Prozesses. Elektronen-Übergänge erfolgen gleichzeitig an sehr vielen Stellen des Gitters.

Da sich die beiden Metallionen vor und nach dem Elektronensprung auf dem gleichen Potential befinden, ist nur eine geringe Aktivierungs-Energie für den Transport notwendig. Das dürfte die Erklärung dafür sein, daß z.B. beim Magnetit (Fe_3O_4) eine so geringe Aktivierungs-Energie gefunden wird (Verwey et al. 1947).

2.3. Polaronenmodell.

Im Ionen-gitter der Übergangsmetall-Oxide, z.B. NiO , CoO , Fe_2O_3 , (Übergangsmetalle besitzen unvollständig gefüllte 3 d - Schalen) sind die Kationen von 6 Sauerstoff-Ionen oktaedrisch umgeben. Der Abstand der Kationen beträgt etwa 4 Ångström.

Der Leitungsvorgang besteht in einem Wandern der Elektronen oder Löcher von Kation zu Kation. Die Polarisations-Wolke, welche die Ladungsträger mit sich führen, verschiebt die Kerne der Sauerstoff-Ionen aus ihren Gitterplätzen. Der Ladungsträger verliert Energie, weil er die Verschiebung gegen die Kräfte des elastischen Gitters vornehmen muß. Das Gitter gewinnt durch diesen Vorgang Energie.

Auf dem Weg von einem Kation zum anderen bilden die Sauerstoff-Ionen für die Ladungsträger eine hohe Potential-Schwelle, welche überwunden bzw. durchtunnelt werden muß. Der Platzwechsel kann dann stattfinden, wenn sich infolge Resonanz der Gitterschwingungen die Kationen genügend nahe kommen. Für die Platzwechsel-Frequenz und die Beweglichkeit, die sehr gering ist ($\mu \approx 1 \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$), geben Gerthsen et al. (1966) folgende Formeln an:

$$\gamma = f(\gamma_0; J/\hbar) \exp(-E/kT) \quad (10)$$

$$\mu = ea^2/kT \cdot f(\gamma_0; J/\hbar) \exp(-E/kT) \quad (11)$$

(γ - Platzwechsel-Frequenz; γ_0 - Frequenz der optischen Phononen; I - Austauschintegral; $\hbar$ - Plancksches Wirkungsquantum; E - Aktivierungs-Energie; a - Gitterkonstante; e - Elementarladung).

Gemäß Gleichung (11) ist die elektrische Leitfähigkeit eines Polaronen-Halbleiters auch bei konstanter Konzentration der Ladungsträger durch den Arrhenius-Faktor ($\exp(-E/kT)$) bestimmt. Man kann daher Polaronen-Leitung zunächst nicht von Eigen- oder Störstellenleitung unterscheiden. Erst zusätzliche Messungen (Hall-Effekt, Thermospannung) erlauben weitere Aussagen.

Gerthsen et al. (1966) weisen darauf hin, daß Polaronen-Leitung trotz umfangreichen Untersuchungs-Materials noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Zum Teil beruht dies darauf, daß bei den meisten Untersuchungen keramische Halbleiter verwendet wurden, welche wegen der auftretenden Widerstände an Korngrenzen keine sichere Interpretation zulassen.

2.4. Hall-Effekt.

Bei den Untersuchungen der Leitungsmechanismen in Halbleitern ist die Messung des Hall-Effektes eine sehr wichtige Informationsquelle. Sie gibt Aufschluß über das Vorzeichen, die Konzentration und die Beweglichkeit der am Stromtransport beteiligten Ladungsträger.

Beim Hall-Effekt wird ein Quader des zu untersuchenden Halbleiters in der x -Richtung von einem Strom der Stromdichte j_x durchflossen, während in der z -Richtung ein Magnetfeld der Induktion B_z aufrechterhalten wird. In der y -Richtung wird dadurch

ein elektrisches Feld E_H aufgebaut (Abb. 2).

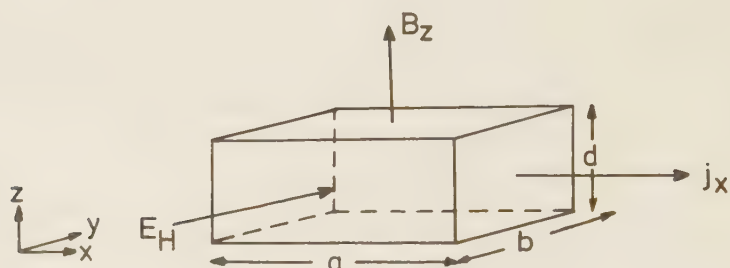


Abb. 2: Messung des Hall-Effektes an einer quaderförmigen Probe.

Den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Größen gibt die folgende Gleichung

$$E_H = R \cdot j_x \cdot B_z \quad (12)$$

Hier ist R eine Proportionalitäts-Konstante, die man auch Hall-Konstante nennt. Sie hat die Dimension $\text{cm}^3/\text{Coulomb}$.

Mit der Beziehung

$$j_x = I/bd \quad (13)$$

(I - Stromstärke; b - Breite der Probe; d - Dicke der Probe) ergibt sich aus Gleichung (12)

$$E_H = R \cdot \frac{I \cdot B_z}{b \cdot d} \quad (14)$$

und daraus

$$U_H = E_H \cdot b = R \cdot \frac{I \cdot B_z}{d} \quad (15)$$

Hier ist U_H die Hall-Spannung, die man messen kann. I ist der Strom, der in der x -Richtung durch die Probe fließt, B_z ist die magnetische Kraftflußdichte in der z -Richtung und d ist die Dicke der Probe in der z -Richtung.

Das Vorzeichen der Ladungsträger geht aus dem Vorzeichen der Hall-Konstanten hervor. Definitionsgemäß ist die Hall-Konstante für p -Leitung positiv und für n -Leitung negativ.

Unter der Voraussetzung, daß nur eine Art von Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) die Hall-Spannung aufbaut, kann die Ladungsträger-Konzentration durch folgende Gleichung bestimmt werden

$$|R| = A/ne \quad (16)$$

Hier bedeutet n die Konzentration der Ladungsträger und e die Elementarladung. A ist eine dimensionslose Konstante, welche das Verhältnis der freien Weglänge zur Geschwindigkeit der Ladungsträger im Gitter angibt. Bei hohen Temperaturen gibt Joffé (1960) für Ionengitter A -Werte zwischen 1,0 und 1,2 an.

Bei Existenz beider Arten von Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) gilt folgende Beziehung

$$|R| = \frac{A}{e} \cdot \frac{n_L \mu_L^2 - n_e \mu_e^2}{(n_L \mu_L + n_e \mu_e)^2} \quad (17)$$

Hier bedeuten: n_e - Konzentration der Elektronen; n_L - Konzentration der Löcher; μ_e - Beweglichkeit der Elektronen; μ_L - Beweglichkeit der Löcher.

Für $n_L = 0$ erhält man die Beziehung

$$|R| = A \cdot \frac{1}{e n_e} \quad (18)$$

Für $n_e = 0$ erhält man die Beziehung

$$|R| = A \cdot \frac{1}{e n_L} \quad (19)$$

Für die Eigenleitung gilt $n_e = n_L = n_i$. Mit Gleichung (17) ergibt sich dann:

$$|R| = \frac{A}{e n_i} \cdot \frac{\mu_L - \mu_e}{\mu_e + \mu_L} \quad (20)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger im Halbleiter läßt sich bestimmen, wenn gleichzeitig mit der Hall-Konstanten die elektrische Leitfähigkeit gemessen wird. Aus Gleichung (16) und (1) erhält man

$$R \cdot \sigma = A \mu_H \quad (21)$$

wo μ_H die hall-Beweglichkeit bedeutet. Für die hall-Beweglichkeit ergibt sich die Dimension $\text{cm}^2/\text{Voltsec}$. Hier wird vorausgesetzt,

daß der Stromtransport nur durch Ladungsträger eines Vorzeichens erfolgt.

2.5. Thermospannung.

Zusätzliche Information über das Vorzeichen der am Stromtransport beteiligten Ladungsträger erhält man aus der Messung der Thermospannung: Wenn in einem Halbleiter ein Temperaturgefälle herrscht, diffundieren in der Regel Elektronen vom warmen zum kalten Bereich, weil die Konzentration und die Beweglichkeit der freien Elektronen im warmen Bereich größer ist als im kalten. Sie bauen dabei eine Spannung auf, die man messen kann. Neben negativen Ladungsträgern (Elektronen) können an den Diffusions-Vorgängen in einem Halbleiter auch positive Ladungsträger (Löcher) teilnehmen. Negative und positive Ladungsträger erzeugen definitionsgemäß Spannungen entsprechenden Vorzeichens.

In Halbleitern findet man relativ hohe Spannungen pro Grad Celsius (sogenannte differentielle Thermospannungen). Werte von dV/dT in der Größenordnung von 10^{-3} Volt/Grad können auftreten.

Van der Ziel (1957) gibt für die differentielle Thermospannung in Halbleitern die einfache Beziehung an:

$$dV/dT = \pm (\Delta E_f / 2eT + 2k/e) \quad (22)$$

(E_f - Fermi-Energie; e - Elementarladung; k - Boltzmann-Konstante; T - absolute Temperatur). Das positive Vorzeichen in Gleichung (22) weist auf p-Leitung, das negative Vorzeichen auf n-Leitung hin.

2.6. Überführungs-Messungen.

Ergänzende Aussagen über den Leitungsmechanismus in Halbleitern gewinnt man aus Überführungs-Messungen. Bei Überführungs-Messungen wird der Halbleiter in drei oder mehr Teile zerlegt und gemäß Abbildung 3 wieder zusammengesetzt. Über Platin-Elektroden wird durch den zusammenge.etzten Körper ein Strom geschickt. Im Falle von Ionenleitung bewirkt der Strom einen Ionen- und damit einen Stoff-Transport. Daher müssen sich nach einer gewissen Zeit Ge-

wichtsänderungen an den Teilstücken nachweisen lassen. Bei überwiegender Anionenleitung wird das der Anode nächstliegende Teil-

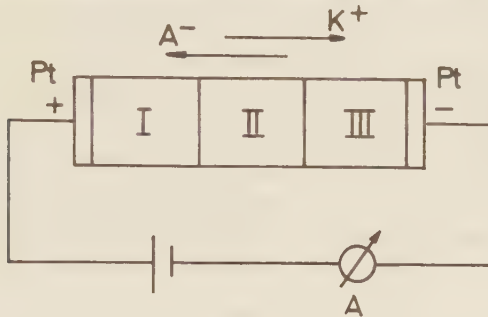


Abb. 3: Versuchsanordnung für Überführungs-Messungen.

stück schwerer werden. Bei überwiegender Kationenleitung nimmt das der Kathode nächstliegende Teilstück an Gewicht zu. Liegt Elektronenleitung vor, so dürfte sich keine meßbare Gewichtsveränderung ergeben.

2.7. Absorptions-Messungen.

Bei Absorptions-Messungen werden Halbleiter mit Licht geeigneter Frequenz durchstrahlt. Dabei werden durch Lichtquanten Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Da hierfür eine Mindestenergie notwendig ist, ist die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge stark und man beobachtet eine Absorptionskante, wenn die Energie $h \cdot \nu$ größer wird als die Energiebreite ΔE der verbotenen Zone. Es gilt:

$$h \cdot \nu \geq \Delta E \quad (23)$$

(h - Plancksches Wirkungsquantum; ν - Frequenz des Lichtes; ΔE - Energiebreite der verbotenen Zone).

Aus der Lage der Absorptionskante läßt sich die Größe von E bestimmen. Die Lage der Absorptionskante ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig.

2.8. Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern.

Quantitative Untersuchungen über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit sind bisher nur für wenige Halbleiter durchgeführt worden.

Paul et al. (1955) untersuchten die elektrische Leitfähigkeit von n-leitendem Silizium bei verschiedenen Temperaturen und Drücken bis 7 kb. Es ergab sich bei steigendem Druck eine Zunahme der Leitfähigkeit und eine Abnahme der Aktivierungs-Energie ($dE/dp = - 1,5 \cdot 10^{-6}$ eV/bar).

Für n-leitendes Germanium dagegen fanden Paul et al. (1954) bei steigenden Drücken bis 30 kb eine Zunahme der Leitfähigkeit und eine Zunahme der Aktivierungs-Energie ($dE/dp = + 5 \cdot 10^{-6}$ eV/bar).

Für diese beiden Halbleiter wurden die Bandstrukturen schon sehr gut untersucht. Unter Druckeinwirkung verschieben sich die Energieminima des Valenzbandes gegen das Leitungsband (das Valenzband und das Leitungsband werden hier nicht als ebene Energieflächen sondern als Energiegebirge betrachtet; siehe z.B. Falicov 1965). Beim Silizium findet man eine Verengung, beim Germanium eine Verbreiterung der verbotenen Zone unter hohen Drücken.

Silizium und Germanium wurden auch mit Hilfe von Absorptions-Messungen bei hohen Drücken untersucht. Dabei fanden Paul et al. (1955) am Silizium wiederum eine Abnahme der Aktivierungs-Energie bei steigendem Druck ($dE/dp = - 1,3 \cdot 10^{-6}$ eV/bar), und Cordona et al. (1960) am Germanium eine Zunahme der Aktivierungs-Energie von $dE/dp = + 13 \cdot 10^{-6}$ eV/bar.

Bei den oben beschriebenen Halbleitern wurde Eigenleitung vorausgesetzt. Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man es mit Störstellenleitung zu tun hat. Holland et al. (1962) und Nathan et al. (1962) haben die Druckabhängigkeit von Donator- und Akzeptorbändern in Halbleitern untersucht. Für Silizium, das mit Arsen im Donatorniveau dotiert war, wurde bei steigendem Druck eine Verschiebung des Donatorbandes in Richtung des Valenzbandes von $dE/dp = - 5,4 \cdot 10^{-8}$ eV/bar gemessen. Bei der Dotierung des Siliziums mit Gold im Akzeptorniveau ergab sich eine Verschiebung des Akzeptorbandes in Richtung Valenzband von $dE/dp = - 1,2 \cdot 10^{-7}$ eV/bar.

Für Germanium, welches mit Gold im Donator- bzw. Akzeptorniveau dotiert war, ergaben sich Verschiebungen in Richtung Valenzband von $dE/dp = + 0,11 \cdot 10^{-6}$ eV/bar bzw. $dE/dp = + 0,55 \cdot 10^{-6}$ eV/bar.

Der Einfluß des Druckes auf die Ionenleitung wurde von Lazarus et al. (1963), Kurnick (1952), Pierce (1961) hauptsächlich an Alkali-halogeniden untersucht. Bei allen Messungen ergab sich eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit unter Druckeinwirkung. Die Aktivierungs-Energien nahmen bei den meisten Proben mit zunehmenden Drucken ab. Für RbCl fand Pierce (1961) z.B. eine Abnahme der Aktivierungs-Energie von $dE/dp = - 0,6 \cdot 10^{-6}$ eV/bar.

Auch an natürlichen Mineralen wurde der Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Bradley et al. (1964), Hamilton (1965) und Schult et al. (1969) fanden bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit am Olivin eine Abnahme der Aktivierungs-Energie von $dE/dp = - 5,2 \cdot 10^{-6}$ bzw. $dE/dp = - 5,0 \cdot 10^{-6}$ bzw. $dE/dp = - 5,4 \cdot 10^{-6}$ eV/bar. Für Periklas (MgO) fand Hamilton (1965) ebenfalls eine Abnahme der Aktivierungs-Energie mit steigendem Druck.

Aus Absorptions-Messungen bestimmte Runcorn (1956) die Druck-abhängigkeit der Aktivierungs-Energie im Olivin ($dE/dp = - 2,5 \cdot 10^{-6}$ eV/bar). Balchan et al. (1959) fanden am Olivin Werte von $dE/dp = - 3,2 \cdot 10^{-6}$ eV/bar. Pitt et al. (1970) gaben für den Olivin Werte von $dE/dp = - 3,0 \cdot 10^{-6}$ eV/bar an. Dieselben Autoren untersuchten mit Absorptions-Messungen noch weitere Minerale:

Forsterit $dE/dp = - 3,2 \cdot 10^{-6}$ eV/bar.

Diopsid $dE/dp = + 1,9 \cdot 10^{-6}$ eV/bar.

Bronzit $dE/dp = + 2,9 \cdot 10^{-6}$ eV/bar.

3. Beschreibung der Apparaturen und Eichungen.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit unter hohen Drucken und Temperaturen können verschiedene Druckapparaturen benutzt werden. Die sogenannte "squeezer-Apparatur" mit äußerer Heizung nach Griggs et al. (1956) kann bei hohen Drucken und Temperaturen bis etwa 900°C verwendet werden. Eine tablettenförmige Probe befindet sich zwischen zwei Hartmetall-Stempeln, wel-

che von einer hydraulischen Presse zusammengedrückt werden. Die Druckflächen der Stempel dienen als Kontakt-Elektroden. Um die elektrische Leitfähigkeit bestimmen zu können, wird an die Probenenden eine geeignete Spannung angelegt und der Strom, welcher durch die Probe fließt, gemessen. Man benötigt sehr empfindliche Meßgeräte, weil viele natürliche Minerale bei niedrigen Temperaturen sehr hohe Widerstände besitzen. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit dem "squeezer" in den letzten Jahren von Bradley et al. (1964), Hamilton (1965), Staudacher (1968), Schult et al. (1969) gemessen.

Neben dem "squeezer" wurden hauptsächlich von russischen Wissenschaftlern die sogenannten Kolben-Zylinder-Druckkammern mit äußerer und innerer Heizung benützt (Kozyrev (1959), Parkhomenko et al. (1963), Khitarov et al. (1970)). Bei dieser Apparatur werden ein oder zwei Druckstempel in einen hohlzylinder gedrückt, in dem sich die Probe befindet. Als Druckübertragungs-Mittel dient meist Pyrophyllit. Die Leitfähigkeit wird wie beim "squeezer" mit einer Strommessung bestimmt. Die Probe wird an zwei Seiten mit Elektroden kontaktiert, über die der Strom durch die Probe fließen kann. Untersuchungen von Parkhomenko et al. (1963) zeigten, daß Oberflächen-Ströme bei dieser Anordnung keine große Rolle spielen. Es konnte deshalb auf einen Schutzring, welcher Oberflächen-Ströme abfängt, verzichtet werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Hilfe einer dritten Apparatur, der sogenannten "belt-Apparatur" nach Hall (1960), durchgeführt, auf die im Folgenden ausführlicher eingegangen werden soll.

3.1. Hydraulische Presse und Hochdruckkammer ("belt").

3.1.1. Hydraulische Presse.

Die für den Betrieb der "belt-Apparatur" verwendete Presse ist in Abbildung 4 gezeigt. Es werden drei hydraulische Preßzylinder (Marke: Lukas) in Parallelbetrieb verwendet. Sie besitzen eine Preßkraft von maximal 168 Megapond bei einem Betriebsdruck von 450 Atmosphären. Der erforderliche Betriebsdruck wird mit einer

Handpumpe erzeugt und mit einem Feinmeß-Manometer (Marke: Dreyer, Rosenkranz + Droop) gemessen. Die Pumpe arbeitet in zwei Hublei-

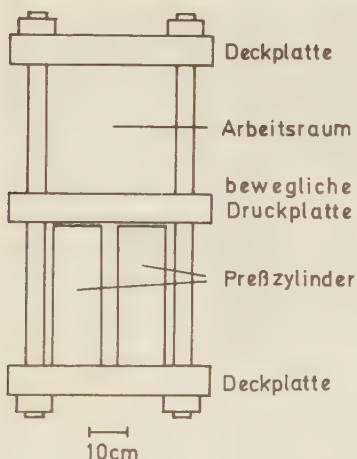


Abb. 4: Pressengestell mit Presszylindern.

stungs-Bereichen: großer Hub = 0 - 90 atm.; kleiner Hub = 90 - 450 atm. Auf diese Weise läßt sich eine genaue Druck-Feiregulierung ($\pm 1,5$ atm.) bei hohen Drucken erreichen.

3.1.2. Hochdruckkammer ("belt").

Das Prinzip einer "belt"-Hochdruckkammer - der Einfachheit halber soll im Folgenden nur noch von der "belt" gesprochen werden - besteht darin, daß in eine von Stahlringen vorgespannte Matrizze, welche den Probenraum enthält, zwei Stempel hineingedrückt werden. Die Abbildung 5 zeigt einen maßstabsgerechten Schnitt vertikal durch die "belt".

Die "belt" besteht aus drei parallelen Platten. Die obere und untere Platte enthält je einen Druckstempel aus Hartmetall, die mittlere eine Hartmetall-Matrizze, in der sich der Probenraum befindet. Die Matrizze wird durch drei Stahlringe verschiedener Festigkeit vorgespannt.

Alle drei Spannringe werden mit einem bestimmten Übermaß konisch (Steigungswinkel: $1,5^\circ$) zugeschliffen. In den äußeren Ring

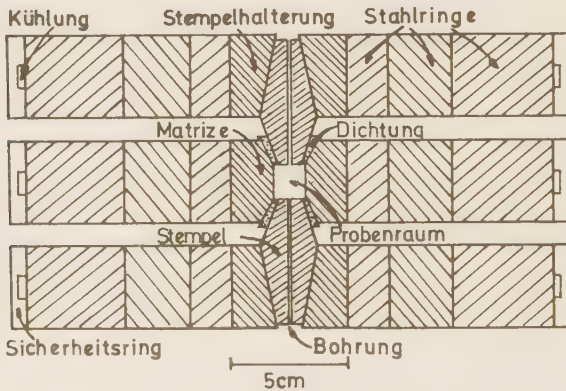


Abb. 5: Vertikale Schnittzeichnung durch die "belt".

wird der mittlere Ring eingepreßt und in diesen der innere Ring. Infolge des Übermaßes werden dabei der äußere Ring auf Zug, der mittlere und der innere Ring auf Druck beansprucht. In die innere Öffnung wird die Hartmetall-Matrize gedrückt, die damit ebenfalls unter starker Druckspannung steht.

Die beiden Platten, welche die Druckstempel enthalten, sind ähnlich wie die Mittelplatte zusammengesetzt. An Stelle einer Matrize werden hier Stempelhalterungen aus Hartmetall vorgespannt.

Alle Platten der "belt" sind von Sicherheits-Ringen aus Weich-eisen umgeben, die eingefräste Nuten enthalten, durch welche ein Kühlmittel - in der Regel Wasser - geleitet werden kann.

Die Maße, Festigkeiten und Material-Bezeichnungen der verschiedenen spannringe und Hartmetall-Teile sowie ihre chemische Zu-sammensetzung und die Hersteller-Firmen zeigt Tabelle 1. Die auf-geführten Werte sind Erfahrungswerte. Sie sind kleiner als die in der Literatur theoretisch berechneten (Newitt (1940), Comstock (1943)), weil in der Praxis das Aushärten und das Anlassen der Spannringe nicht immer exakt erfolgen kann und zudem die Festig-keits-Angaben der Stähle stark streuen.

Tabelle 1: Maße, Festigkeiten und Materialbezeichnungen der Spannringe und der Hartmetallteile sowie ihre chemische Zusammensetzung und Herstellerfirmen:

	Außen ϕ (mm)	Innen ϕ (mm)	Härte RC	Zugfestigkeit (kg/mm ²)	Material
Äußerer Ring	230,4	140,6	37 - 37	ca. 125	Federstahl 50 CrV 4
Mittlerer Ring	141,5	85,6	44 - 45	ca. 150	Federstahl 50 CrV 4
Innerer Ring	86,1	51,4	55 - 56	ca. 200	Federstahl 50 CrV 4
Matrize und Stempelhalterung	51,4		Vickershärte 1450 kg/mm ²	Druckfestigkeit 500 kg/mm ²	Hartmetall GL 15
Stempel			1550 kg/mm ²	550 kg/mm ²	Hartmetall GL 10
Chemische Zusammensetzung (in Gew %):					
Federstahl 50 CrV 4	C 0,50	Si 0,30	Mn 0,90	Cr 1,0	V 0,1
Matrize	Co 9,0	WC 91,0	Rest: Fe		
Stempelhalt.	Co 9,0	WC 91,0			
Stempel	Co 6,0	WC 94,0			
Hersteller:					
					Röchling, Völklingen
					Ledermann + Co.
					Horb/a. Neckar

3.1.3. Probenraum.

Während des Preßvorgangs werden die beiden Druckstempel in den Probenraum der Matrice gedrückt. Dabei befinden sich zwischen den Stempeln und der Matrice Dichtungen aus Pyrophyllit, die zwei Aufgaben erfüllen sollen: 1. Sie sollen verhindern, daß Material aus dem Probenraum herausgequetscht wird. 2. Sie sollen die Druckstempel seitlich unterstützen. Die seitliche Unterstützung erhöht die Belastbarkeit der Stempel.

Um die Haftreibung zwischen Hartmetall und Dichtungen zu verbessern, wurden diese allseitig mit einem Brei aus Hämatit-Pulver und Wasser bestrichen. Die so präparierten Dichtungen wurden zwei Stunden bei 120°C getrocknet.

Der Hochdruckkammer-Einsatz ist in Abbildung 6 gezeigt. In ei-

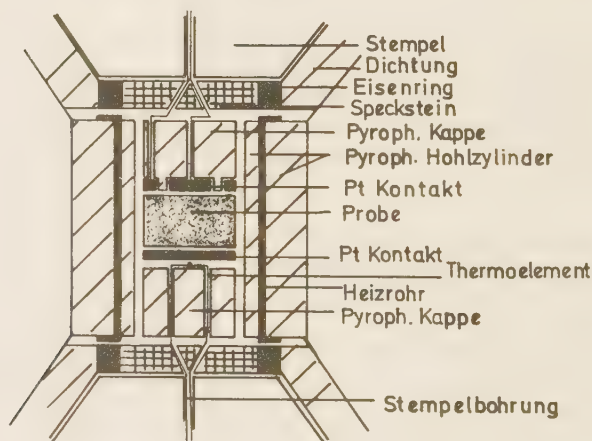


Abb. 6: Hochdruckkammer-Einsatz der "belt".

nen äußeren Hohlzylinder aus Pyrophyllit ist ein Heizrohr aus Molybdänblech (Dicke: 0,1 mm) eingeschoben, dessen Ränder oben und unten nach außen umgebördelt sind. Im Heizrohr steckt ein innerer Hohlzylinder aus Pyrophyllit oder Aluminiumoxid, in dem

die Probe untergebracht ist. Beide Hohlzylinder sollen als Drucküberträger wirken und zugleich die thermische und die elektrische Isolation übernehmen.

Die Tabletten-förmige Probe (Durchmesser: 4,0 mm; Höhe: 2,0 mm) wird von Pyrophyllit-Kappen abgedeckt, welche die Zuleitungen und Kontakte für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit enthalten. Der Probenraum wird durch gehärtete Speckstein-Scheibchen nach oben und unten hin abgeschlossen. Sie verhindern, daß Teile des Probenraums in die Bohrungen der Stempel gepreßt werden. Alle Zuleitungen sind außerhalb des Probenraums durch Teflonschläuche isoliert. Sämtliche Einbauteile aus Pyrophyllit wurden 24 Stunden lang bei 150°C getrocknet. Die Härtung der Speckstein-Teile erfolgte eine Stunde lang bei 1050°C.

Das Heizrohr aus Molybdänblech wurde mittels hoher Ströme geheizt. Die Zuleitung erfolgte über die Stempel. Bei direktem Kontakt zwischen Stempel und Heizrohr wäre die Festigkeit der Stempel auf Grund starker Erwärmung herabgesetzt worden. Deshalb wurden gehärtete Stahlringe zwischen Stempel und Heizrohr eingebaut.

Alle Teile innerhalb des Probenraums einschließlich der Pyrophyllit-Dichtungen wurden durch den Versuch zerstört und mußten jeweils neu ersetzt werden.

3.2. Heizaggregat.

Für die Heizung des Ofens benötigte man hohe Ströme (einige hundert Ampere). Sie wurden dem Netz über einen Niedervolt-Transformator entnommen (Abb. 7). Die Netzspannung von 220 Volt wurde

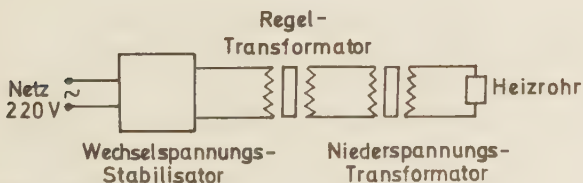


Abb. 7: Schaltbild des Heizaggregats.

mit einem Wechselspannungs-Stabilisator (Marke: Philips) konstant gehalten. Mit Hilfe eines Regeltransformators, der in den Primärkreis geschaltet war, ließ sich der Strom und damit die Temperatur sehr genau regeln.

Für den angegebenen Probenraum benötigte man für Temperaturen von etwa 1300°C eine Leistung von ungefähr zwei Kilowatt.

3.3. Eichungen.

3.3.1. Druckeichung bei Zimmertemperatur.

Ein beträchtlicher Teil der Preßkraft geht infolge des Zusammendrückens der Dichtungen und der Reibung zwischen Stempel-Oberfläche und Dichtungen verloren (Bundy (1961)). Der im Probenraum herrschende Druck kann also aus der Preßkraft pro Druckfläche des Stempels nur geschätzt werden. Aus diesem Grund ist es notwendig, den effektiven Druck mit geeigneten Drucknormalen zu bestimmen. Bridgman (1952) fand verschiedene Elemente, z.B. Wismut, Thallium, Barium, Cäsium, die bei bestimmten Drucken und Temperaturen (in der Regel bei Zimmertemperatur) Phasenübergänge zeigen. Diese äußern sich innerhalb eines kleinen Druck-Intervalles in Änderungen des Volumens und der elektrischen Leitfähigkeit,

Nach neueren Ergebnissen (National Bureau of Standards Okt. 1968) treten Phasen-Transformationen bei folgenden Drucken auf (Tabelle 2):

Tabelle 2: Druckangaben der Phasen-Transformationen verschiedener Elemente:

$\text{Bi}_{\text{I-II}}$	25,5 kb
$\text{Tl}_{\text{II-III}}$	36,7 kb
$\text{Ba}_{\text{I-II}}$	55 kb
$\text{Bi}_{\text{III-V}}$	77 kb

Das Drucknormal (Bi, Tl-draht) wurde zur Eichung in die Mitte des Probenraums eingebracht. Es war eng vom Drucküberträger (Lyrophyllit oder Silberchlorid) umgeben. Die Enden des Drucknormals

(Drahtdicke: 0,4 - 0,5 mm; Drahtlänge: 8 mm) waren mit Kupfer- oder Silberdrähten verbunden, über die im Eichversuch ein konstanter Gleichstrom (6 mA) floß. Die Änderung der Leitfähigkeit äußerte sich in einer Änderung der Spannung im Drucknormal und wurde mit einem Streifenschreiber (Typ 7100 BM, Hewlett Packard) registriert. Zusätzlich wurde der Manometerdruck in den Streifenschreiber eingegeben.

Die Abbildung 8 zeigt als Registrier-Beispiel einen $\text{Bi}_{\text{I-II}}$ - und einen $\text{Tl}_{\text{II-III}}$ -Sprung. Die Pfeile geben an, ob die Messungen

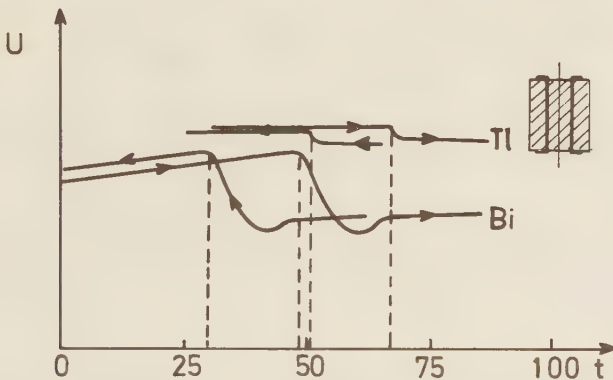


Abb. 8: Registrier-Beispiel eines $\text{Bi}_{\text{I-II}}$ - und $\text{Tl}_{\text{II-III}}$ -Sprungs. Auf der Ordinate wurde die Spannung, auf der Abszisse die Preßkraft aufgetragen. Zusätzlich wurde die Anordnung des Drucknormalis im Probenraum eingezeichnet.

bei steigender oder fallender Preßkraft erfolgt sind. Bei abnehmender Preßkraft lag der Leitfähigkeits-Sprung bei niedrigeren Werten als bei zunehmender Preßkraft (siehe auch Bundy (1961)). Zur Eichung wurden ausschließlich die Werte bei zunehmender Preßkraft benützt.

Die Eichkurve für die hier benützte "belt" zeigt Abbildung 9. Der effektive Kammerdruck nimmt nahezu linear mit der Preßkraft zu. Aus der Differenz zwischen der Nominaldruckkurve (gesamte Preßkraft pro Druckfläche der Stempel (= 0,8 cm²)) und der effektiven Druckkurve ergibt sich der Verlust an Preßkraft. Der Preßkraft-Verlust beträgt bei 25 kb etwa 20%.

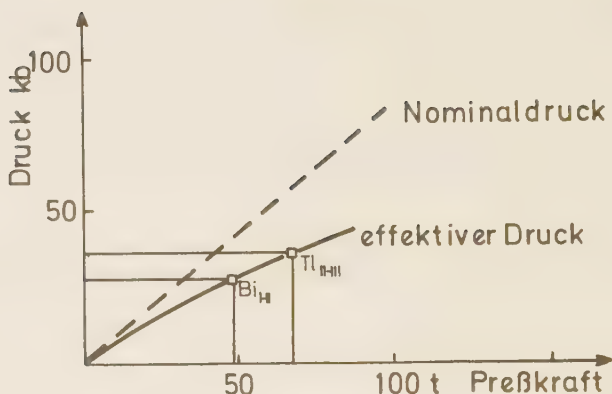


Abb. 9: Eichkurve für die "belt". Die gestrichelte Linie gibt den Nominaldruck (gesamte Preßkraft pro Druckfläche der Stempel) an.

Ausführliche Beschreibungen der Druckeichung bei Zimmertemperatur findet man bei Neuhaus et al. (1965) und Nichols (1969).

3.3.2. Druckeichung bei hohen Temperaturen.

Für Druckeichungen bei hohen Temperaturen gibt es zwei Möglichkeiten: 1. Man beobachtet die Quarz-Coesit-Phasen-Transformation, welche bei 1400°C und 37,5 kb erfolgt. Die Umwandlung muß nach dem Versuch jeweils röntgenographisch nachgewiesen werden (Boyd et al. (1960)). 2. Man beobachtet den α - γ -Eisen-Übergang bei hohen Temperaturen (Cougherty et al. (1963)).

Bei der hier verwendeten "belt" wurde die zweite Möglichkeit gewählt. Bei Normaldruck und Temperaturen bis 910°C liegt reines Eisen in der α -Modifikation (kubisch raumzentriertes Gitter) vor. Bei 910°C erfolgt ein Übergang in die Modifikation des γ -Eisens (kubisch flächenzentriertes Gitter). wird α -Eisen hohen Drucken unterworfen, so findet der α - γ -Übergang bei niedrigeren Temperaturen statt (Clausen (1963); Leger et al. (1966)). In Abbildung 10 ist der α - γ -Übergang als Funktion von Temperatur und Druck eingezeichnet.

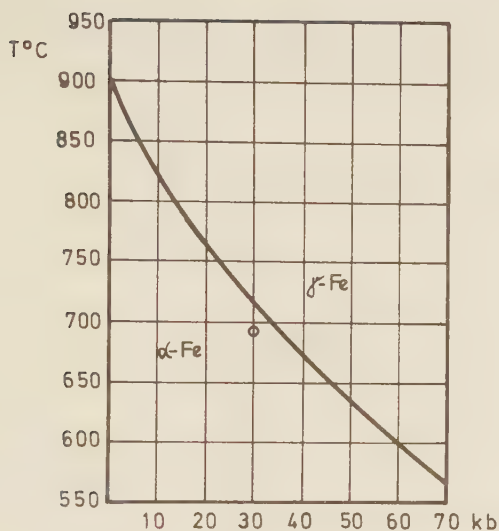


Abb. 10: α - γ -Eisen-Übergang bei hohen Drucken (nach Leger et al. (1966)). Der eingezeichnete Kreis gibt den im Versuch gefundenen α - γ -Eisen-Übergang an.

Der α - γ -Eisen-Übergang kann gefunden werden, wenn man den elektrischen Widerstand eines Eisendrahtes bei einem vorgegebenen Druck und steigenden Temperaturen mißt (Kaufman et al. (1961)). Zur Messung des Übergangs wurde in den Probenraum der "belt" sowohl ein Eisendraht ("Thermodraht" der Firma Heraeus) als auch ein Thermoelement gebracht (Abb. 11).

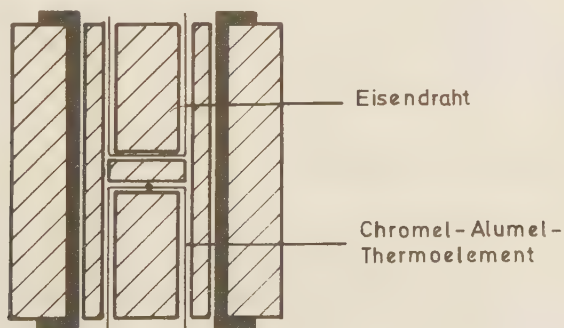


Abb. 11: Anordnung zur Messung des α - γ -Eisen-Übergangs. Der Temperaturgradient im Ofen wurde nicht berücksichtigt.

Mit einem α - Y-Schreiber (Typ 7030 AM, Hewlett Packard) wurde im Versuch gleichzeitig die Thermospannung des Thermoelementes sowie der Spannungs-Abfall am Eisendrht registriert. Die Abbildung 12 zeigt ein Registrier-Beispiel.

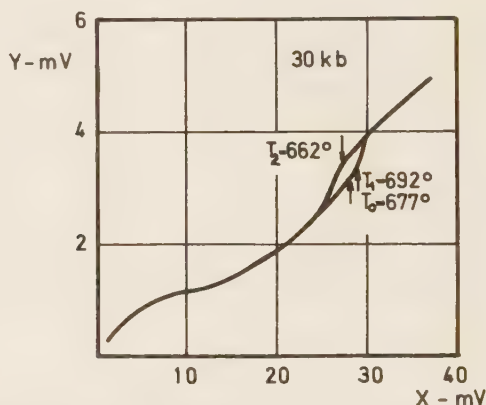


Abb. 12: Registrier-Beispiel des α - γ -Eisen-Übergangs bei einem Anfangsdruck von 30 kb.

Bei einem vorgegebenen Druck von 30 kb erfolgte die Umwandlung bei $T_1 = 692^\circ\text{C}$. Beim Abkühlen verschob sich der Umwandlungs-Punkt nach einem niedrigeren Wert ($T_2 = 662^\circ\text{C}$). Als wirkliche Übergangstemperatur T_0 gibt Clougherty et al. (1963) den Wert $T_0 = 1/2(T_1 + T_2)$ an. Aus den Werten der Abbildung 12 ergibt sich eine Übergangstemperatur von $T_0 = 677^\circ\text{C}$. Trägt man diesen Temperaturwert in Abbildung 10 ein, so erhält man einen Kammerdruck von 35 kb. Bei hohen Temperaturen ändert sich also der Druck in der "belt" nur geringfügig (Strong (1962) gibt maximal 10% an).

3.3.3. Druckverteilung im Probenraum.

Neuhaus et al. (1965) berichten ausführlich über die Druckverteilung in einer "belt" bei Zimmertemperatur. Demnach nimmt der Druck vom Zentrum des Probenraums nach den Rändern hin ab. Bei Verwendung von Pyrophyllit als Drucküberträger finden Neuhaus et al. (1965) eine Druckabnahme bis zu 25% (Abb. 13).

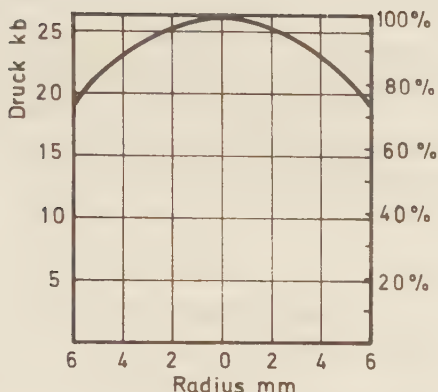


Abb. 13: Horizontale Druckverteilung im Probenraum der "belt" bei Raumtemperatur (nach Neuhaus et al. (1965)).

Für die Probe, die sich im Zentrum des Probenraumes befindet (Durchmesser: 4 mm), ergibt sich aus Abbildung 13 demnach eine Druckabnahme zum Rand hin von etwa 4 - 5%.

Über die Druckverteilung bei hohen Temperaturen gibt es noch keine ausführlichen Untersuchungen. Es ist jedoch anzunehmen, daß infolge der hohen Temperaturen die innere Reibung des Drucküberträgers abnimmt. Dadurch würde der horizontale Druckgradient kleiner werden.

3.3.4. Temperaturmessung.

Für Temperaturmessungen in der "belt" wurden Thermoelemente benutzt. Die Anordnung im Probenraum zeigt Abbildung 6. Bei Temperaturen bis etwa 1200°C wurden Chromel-Alumel-Thermoelemente eingesetzt. Bei Temperaturen bis etwa 1500°C wurden Pt/Pt10Rh-Thermoelemente benutzt.

Während der Einfluß des Druckes auf die Thermospannung bei Chromel-Alumel-Thermoelementen vernachlässigt werden kann (Hanneman et al. (1966)), spielt er bei Pt/Pt10Rh-Thermoelementen eine gewisse Rolle. Für Chromel-Alumel-Elemente gibt Bundy (1961) bei

50 kb und 1300°C einen Fehler an, der unter 1 % liegt. Bei denselben Bedingungen zeigt ein Pt/Pt10Rh-Element eine Temperatur an, die um 50°C niedriger ist als die wahre Temperatur. Die Fehlerangaben können jedoch nicht als endgültig angesehen werden, weil der Einfluß des Druckes auf die Thermospannungen noch nicht exakt genug gemessen wurde. Ebenso wenig ließ es sich bisher mit Sicherheit klären, inwieweit chemische Veränderungen bei hohen Temperaturen die Thermospannung beeinflussen.

4. Meßmethoden.

4.1. Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in der "belt" mit einer Schutzring-Anordnung gemessen. Der Schutzring soll Oberflächenströme abfangen, die am Rand der Probe fließen können (Kohlrausch (1962)).

In Abbildung 14 ist der Aufbau der Schutzring-Anordnung schematisch dargestellt. Die Probe ist mit Platinblech (Dicke: 0,1 mm) kontaktiert. Auf der einen Seite wird die gesamte Probenfläche von der Pt-Elektrode bedeckt. Auf der Gegenseite ist ein Pt-Schutzring

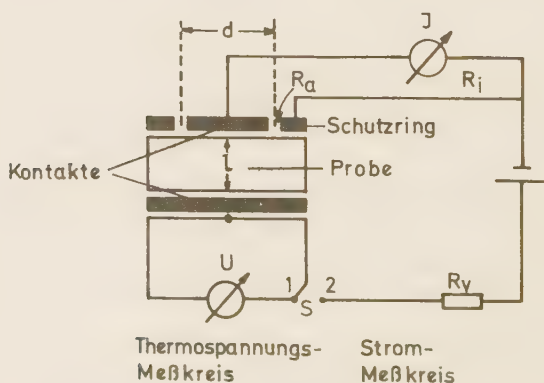


Abb. 14: Schutzring-Anordnung zu Messung der elektrischen Leitfähigkeit in der "belt".

angebracht, in dessen Mitte sich die Gegenelektrode befindet. Sie ist durch einen Spalt vom Schutzring getrennt. Die Meßfläche f ist in sehr guter Näherung von Mitte Schutzspalt bis Mitte Schutzspalt zu berechnen: $(d/2)^2 \pi$.

Mit dem verallgemeinerten Ohmschen Gesetz

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (24)$$

($\vec{j}$ - Stromdichte; σ - elektrische Leitfähigkeit; $\vec{E}$ - elektrisches Feld), der Beziehung

$$E = U/l \quad (25)$$

und den Maßen der Probe ergibt sich

$$\sigma = I/U \cdot l/f \quad (26)$$

Hier bedeuten: σ - elektrische Leitfähigkeit in $(\Omega m)^{-1}$; U - angelegte Spannung in Volt; l - Dicke der Probe in m; f - Querschnitt der Probe in m^2 .

Die Maße der Probe wurden nach jedem Versuch bestimmt. Die Temperatur wurde über den Meßkreis 1, der Strom über den Meßkreis 2 (Abb. 14) gemessen, wobei mit dem Schalter S jeweils der gewünschte Meßkreis eingeschaltet wurde.

4.1.1. Gleichstrom-Methode.

Als Stromquelle diente ein Bleiakкумуляtor (12 Volt) mit einem sehr kleinen Innenwiderstand. Die Strommessung erfolgte mit einem hochempfindlichen Strommessgerät (Typ 410, Hewlett Packard) oder mit stromempfindlichen Galvanometern (Runstrat: UG 4M bzw. UG 6M). Ein Vorwiderstand R_v (Abb. 14) sollte das Meßgerät vor zu hohen Strömen schützen.

Bei allen Messungen war es wichtig, daß der Innenwiderstand des Meßgerätes sehr viel kleiner war als der Widerstand der zu messenden Probe. Außerdem mußte der Innenwiderstand des Meßgerätes sehr viel kleiner sein als der Widerstand R_a zwischen Schutzring und innerer Kontaktelektrode, da sonst sämtliche Ströme über den Schutzring in die Batterie laufen würden. Aus diesem Grund mußte

bei hohen Temperaturen (starke Ströme) das Galvanometer mit großem Innenwiderstand gegen ein Galvanometer mit geringerem Innenwiderstand ausgetauscht werden.

Nach Messungen von Staudacher (1968) war eine Korrektur der Spannung auch bei sehr starken Strömen (bei 1000°C flossen Ströme von etwa 50 mA) nicht erforderlich. Die Spannung des Bleiakкумуляtors änderte sich bei Maximalströmen um höchstens $\pm 1\%$.

4.1.2. Wechselstrom-Methode.

Bei Messungen mit der Gleichstrom-Methode könnte unter Umständen das Ergebnis durch Polarisation verfälscht sein. Zur Kontrolle wurden aus diesem Grund auch Messungen mit Wechselstrom durchgeführt. Dazu wurde an den Kreis 2 der Abbildung 14 eine Wechselstrom-Quelle (50 Hz, 14,6 Volt) angeschlossen. Die Spannung wurde durch einen Wechselspannungs-Stabilisator konstant gehalten. Zur Strommessung diente ein Strommess-Gerät (Typ PM 2400, Philips) mit einem empfindlichsten Meßbereich von $1\mu\text{A}$ Vollausschlag.

Beim Vergleich der so gemessenen Leitfähigkeiten mit Gleichstrom-Messungen ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede. Fast alle Messungen wurden deshalb mit der Gleichstrom-Methode durchgeführt.

4.2. Messung der Thermospannung an der Olivin-Probe.

Die Thermospannung wurde bei hohen Drucken nach einer von Young et al. (1960) angegebenen Methode bestimmt. Die Probe wurde zwischen Platin-Folien eingebettet und in einer "squeezer-Apparatur" gepreßt (Abb. 15).

Zwischen denbeiden Stempeln des "squeezers" sollte ein Temperaturgefälle sein, welches auf folgende Weise erreicht wurde: Die obere Stempelhalterung wurde durch einen Azetylen-Sauerstoff-Schweißbrenner aufgeheizt, während die untere Halterung mit Wasser gekühlt wurde. Die Temperaturdifferenz zwischen oberer und unterer Probenseite wurde mit Pt/Pt40Rh-Thermoelementen gemessen. Als Meßgerät wurde ein Digital-Voltmeter (Typ Solartron) benutzt. Zwischen

den Platin-Schenkeln der beiden Thermoelemente wurde die Thermo-

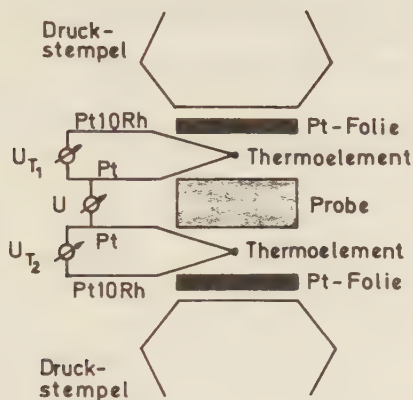


Abb. 15: Schematische Anordnung zur Messung der Thermospannung bei hohen Drucken.

spannung an der Probe stromlos mit einer Kompensations-Methode gemessen. Als Nullinstrument diente ein hochspannungsempfindliches Galvanometer (Ruhstrat: UG 7M).

Unter der Voraussetzung, daß die Elektronen vom warmen zum kalten Ende der Probe diffundieren (Seite 10) wurde angenommen, daß das warme Ende der Probe den positiven Pol bildete.

4.3. Messung des Hall-Effektes.

Die Messung des Hall-Effektes wurde mit einer im Lehrbuch von Kohlrausch (1962) angegebenen Methode durchgeführt (Abb. 16). Die Probe befindet sich in einem gasdichten Keramikrohr, welches von einem Heizofen und einer Magnetspule umgeben ist und evakuiert werden kann. Sie ist auf einem gehärteten Pyrophyllit-Block festgeschraubt und mit vier Platin-Kontakten versehen. Die Zuleitungen zu den Kontakten sowie ein Mantel-Thermoelement werden durch ein dünnes Keramikrohr gasdicht nach außen geführt.

Die Hall-Spannung wurde in einem statischen Gleichfeld (3000

Oerstedt) sowohl mit angelegtem Gleichstrom als auch Wechselstrom bei zunehmenden Temperaturen gemessen. Der Gleich- bzw. Wechsel-

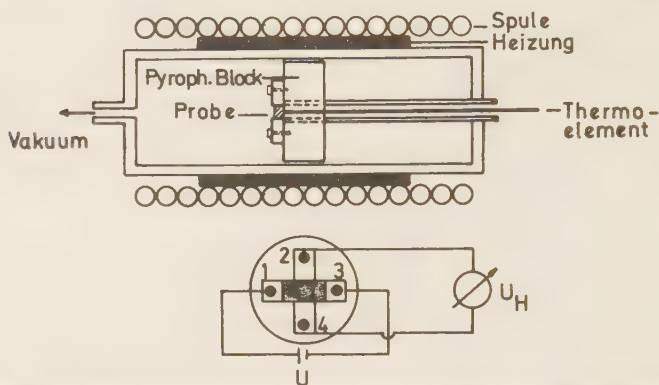


Abb. 16: Schematische Anordnung zur Messung des Hall-Effektes.

strom (die Stromstärken schwankten zwischen $1 - 6 \cdot 10^{-5}$ Ampere; der Wechselstrom hatte eine Frequenz von 50 Hz) wurde über die Kontakte 1 und 3 (Abb. 16) geleitet. Über die Kontakte 2 und 4 wurde die auftretende Hall-Spannung gemessen, bei der Gleichstrommethode mit einer Kompensations-Schaltung, bei der Wechselstrommethode mit einem empfindlichen Voltmeter (Typ 400 F, Hewlett Packard). Bei der Wechselstrom-Methode mußten alle Zuleitungen gegen Störspannungen abgeschirmt sein, damit die Hall-Spannung, die in der Größenordnung von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Volt war, einwandfrei gemessen werden konnte.

4.4. Nebeneffekte.

4.4.1. Polarisation.

Wie bereits erwähnt, können bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit Polarisations-Effekte das Meßergebnis verfälschen. Die Polarisation ist weniger bei Messungen mit Wechselstrom, vor allem nicht bei Messungen mit Wechselstrom hoher Frequenzen (Bradley et al. (1964)) zu bemerken.

Bei Messungen mit Gleichstrom kann die Polarisation weitgehend vermieden werden, wenn das elektrische Feld immer nur kurz ange-

legt wird. Damit kann eine Trennung der Ladungsträger in der Probe fast ganz verhindert werden, und während der folgenden Temperatur-Änderung werden mögliche kleine Polarisierungen wieder abgebaut (Joffé (1960)).

4.4.2. Kontaktwiderstand und Korngrenzen-Effekte.

Eine weitere Fehlerquelle kann in schlechter Kontaktierung der Probe liegen. Die beste Kontaktierung an gepreßten Pulvern bietet eine Bedampfung mit Platin (Angerer et al. (1952)). Ihre Ausführung war jedoch bei der vorliegenden Versuchsanordnung sehr schwierig (Schutzring-Spalt). Stattdessen wurde eine Platin-Folie benützt, die unter genügend hohen Aufpreßdrücken (> 20 kb) auch eine gute Kontaktierung gewährleistet (Hamilton 1965).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß eisenhaltige Minerale - also auch Olivin - bei hohen Temperaturen mit Platin reagieren können:



Die Platin-Folie könnte demnach bei hohen Temperaturen dem Olivin Eisen entziehen, indem Fe^{2+} -Ionen in das Platin diffundieren und eine Platin-Eisen-Legierung bilden (Sosman (1915)). Dieser Effekt dürfte hier aber kaum in Erscheinung treten, weil die jeweilige Versuchsdauer kurz war.

Die vorliegenden Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von natürlichem Olivin wurden hauptsächlich an polykristallinen Proben vorgenommen. Bei solchen Proben muß der Einfluß der Korngrenzen berücksichtigt werden.

Korngrenzen sind die dünnen Randschichten (Dicke etwa 10^{-4} cm) der Kristallite. Der spezifische elektrische Widerstand ist in den Randschichten anders als im Inneren der Kristallite. Zu diesem Problem gibt es Untersuchungen von Taylor et al. (1952) und Mataré (1956) an n-leitendem Germanium (Abb. 17 und 18). Daraus geht hervor, daß bei senkrecht angelegtem elektrischen Feld die Korngrenze dem Strom einen höheren Widerstand entgegensetzt als das Innere des Kristallits (Abb. 17). Diese Erscheinung wird damit erklärt, daß in der Korngrenze p-leitende Schichten vorhanden

sind, die während des Stromtransportes die n-Leitung behindern, indem sie Elektronen abfangen.

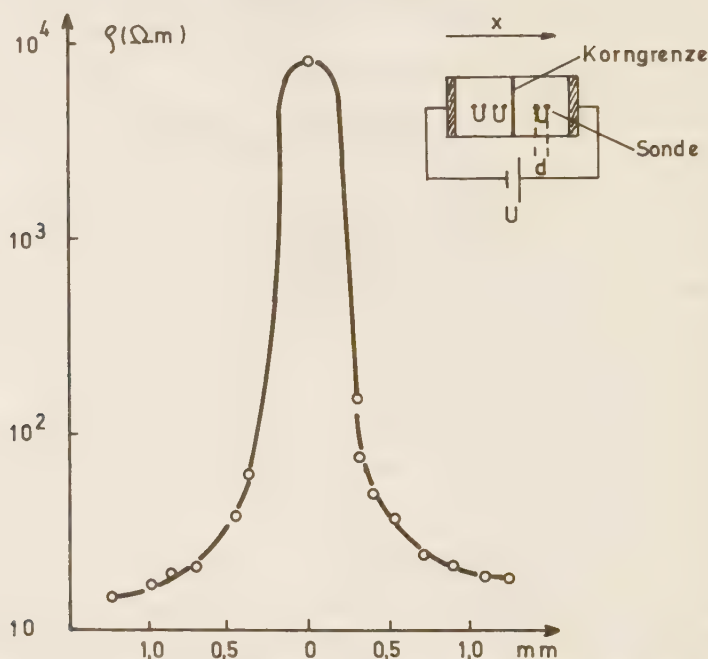


Abb. 17: Spezifischer elektrischer Widerstand einer Korngrenze von n-leitendem Germanium, gemessen senkrecht zur Korngrenze (nach Mataré (1956)). Das Meßprinzip ist in der kleinen Zeichnung (oben rechts) angegeben: Ein mit einer Korngrenze versehener Kristall wird so kontaktiert, daß bei angelegter Spannung das elektrische Feld senkrecht zur Korngrenze verläuft. Mit einer Doppelsonde (Sondenabstand d) können in x -Richtung über die Korngrenze hinweg Teilspannungen abgegriffen werden, welche bei bekannter Kristalldimension ein Maß für den spezifischen Widerstand sind. Im Prinzip ähnlich mißt man den spezifischen Widerstand parallel zur Korngrenze (Abb. 18).

Verlaufen die Ströme parallel zu den Randschichten, so ist dort der Widerstand gegenüber dem Korninneren erniedrigt (Abb. 18), weil hier die Konzentration der Ladungsträger größer ist als im Inneren des Kristallits (Mataré (1956)).

Insgesamt scheint der Widerstand in polykristallinen Elektrodenleitern gegenüber Einkristallen erhöht zu sein.

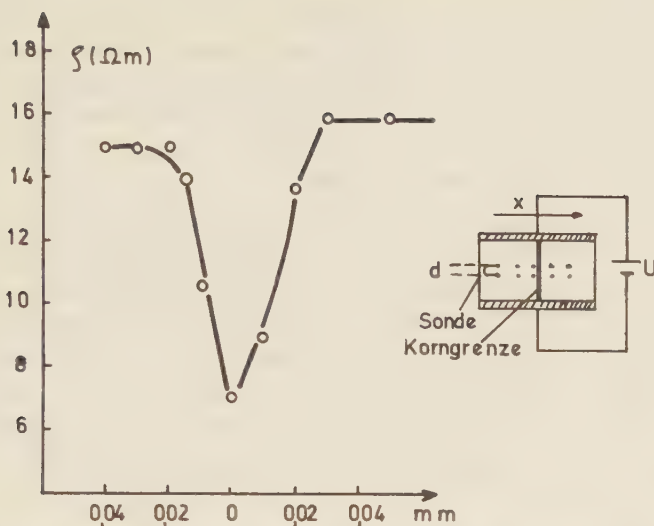


Abb. 18: Spezifischer elektrischer Widerstand einer Korngrenze in n-leitendem Germanium, gemessen parallel zur Korngrenze (nach Mataré (1956)).

Ionenleiter zeigen in jeder Richtung an den Korngrenzen einen gegen das Korninnere erniedrigten spezifischen elektrischen Widerstand, wie Untersuchungen von Graham et al. (1967) an NaCl und von Johnston (1955) an AgBr ergeben. Diese Tatsache wird damit erklärt, daß die Ionen-Beweglichkeit infolge zahlreicher Defekte in den Randschichten erhöht wird.

Gelegentlich sind in polykristallinen Proben die Kristallite zusätzlich von Oxidschichten umgeben. Diese sind im allgemeinen schlechter leitend als die Kristallite selbst (Joffé (196)).

Abschließend kann man sagen, daß wegen der schwierig zu interpretierenden Korngrenzen-Effekte an polykristallinen Proben, bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit Messungen an Einkristallen vorzuziehen sind.

4.4.3. Gültigkeit des verallgemeinerten Ohmschen Gesetzes.

Aus dem Ohmschen Gesetz ergibt sich, daß die Stromdichte $\vec{j}$ dem Feld $\vec{E}$ proportional ist. Dabei wird gefordert, daß die elek-

trische Leitfähigkeit von der Feldstärke unabhängig ist. Ist das elektrische Feld so stark, daß es die Konzentration der Ladungsträger ändert oder ist die zusätzliche Geschwindigkeit, die das Feld den Ladungsträgern erteilt schon mit deren thermischer Geschwindigkeit vergleichbar, so kann das verallgemeinerte Ohmsche Gesetz nicht mehr angewendet werden.

Die hier erfolgten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Spannungen von 12 und 14,6 Volt wurden sicher bei voll gültigem Ohmschen Gesetz durchgeführt. Joffé (1960) glaubt auf Grund von Versuchen, daß das verallgemeinerte Ohmsche Gesetz sogar noch bei Feldern bis 10^4 Volt/cm erfüllt ist.

5. Beschreibung und Aufbereitung der Olivin-Proben.

5.1. Allgemeines.

Olivin ist ein grünes Eisen-Magnesium-Orthosilikat $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ und ist ein Mischkristall aus den Komponenten Fayalit (Fe_2SiO_4) und Forsterit (Mg_2SiO_4). Im Olivin-Gitter bilden die Sauerstoff-Ionen eine annähernd hexagonal dichteste Kugelpackung. Die einzelnen Schichten der Sauerstoff-Ionen liegen in Ebenen parallel (100) (Abb. 19).

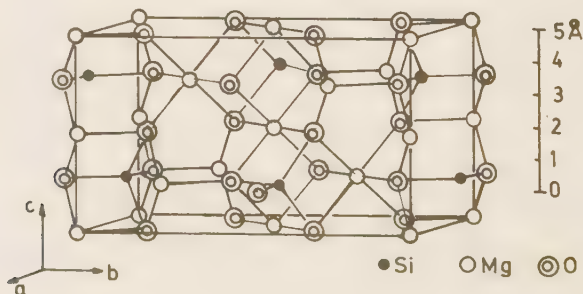


Abb. 19: Elementarzelle des Olivins (Forsterit).

In der Elementarzelle bilden Sauerstoff-Ionen die Eckpunkte von insgesamt 24 tetraedrischen und 16 oktaedrischen Gitterlücken. Die tetraedrischen Gitterlücken werden von 4 Silizium-Ionen, die

oktaedrischen Lücken von 8 Magnesium- oder Eisen-Ionen besetzt.

Der Olivin bildet nach Meinung vieler Autoren den Hauptbestandteil des oberen Erdmantels. Dort hat der Olivin wahrscheinlich eine Zusammensetzung von 10 - 20 Mol% Fayalit und 80 - 90 Mol% Forsterit. Mit zunehmender Tiefe verschiebt sich dieses Verhältnis zugunsten des Fayalit-Gehaltes (Lucke (1959); Birch (1963)). An der Erdoberfläche findet sich der Olivin in vulkanischen Gesteinen. In Tuffen wurde er in der Form von sogenannten Olivinbomben beobachtet, die während der Förderung aus der Tiefe nicht aufgeschmolzen waren. In Basalten gibt es sowohl solche Olivinknollen als auch Olivin-Einsprenglinge. Letztere sind vermutlich Ausscheidungen aus einer Peridotit-Schmelze. Das Problem der Olivinförderung an die Erdoberfläche ist noch nicht endgültig geklärt (Ernst (1969)).

5.2.1. Herkunft und Chemismus der hier untersuchten Olivin-Probe I (polykristalline Probe).

Die für die Untersuchungen benutzte natürliche Olivin-Probe I stammte aus dem Gebiet des Dreiser Weiher im Maargebiet der Westeifel. In den Tuffen der Schichtvulkane (Alter etwa 10 000 Jahre) dieses Gebietes findet man schöne Olivinbomben, die außer Olivin noch schwarzen Picotit und dunkelgrünen Chromdiopsid enthalten (Frechen (1962)). Die Olivin-Proben sind grün und noch nicht serpentinisiert. Die naßchemische Analyse zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der Olivin-Probe vom Dreiser Weiher:

Bestandteile	Gewichtsprozente
SiO_2	40,90
FeO	8,20
MgO	49,80
Al_2O_3	0,79
MnO	0,12
P_2O_5	0,10
Fe_2O_3	0,04
TiO_2	0,03
Fayalit	8,6 Mol%
Forsterit	91,4 Mol%

Die Umrechnung der Gewichtsprocente in Molprocente ergab einen Fayalitgehalt von 8,6 Mol% und einen Forsteritgehalt von 91,4 Mol%. Bemerkenswert ist der relativ geringe Gehalt an dreiwertigem Eisen (Fe^{3+}).

5.2.2. Herkunft und Chemismus der hier untersuchten Olivin-Probe II (polykristalline Probe).

Die Olivin-Probe II stammte aus Chiquagamau (Kanada, Quebec). Sie war ebenfalls noch nicht serpentinisiert. Wegen der geringen Menge, die zur Verfügung stand, wurde die chemische Analyse mit einer Mikrosonde durchgeführt (Tabelle 4). Mit der Mikrosonde konnte nur der gesamte Eisen-Gehalt (Fe^{2+} und Fe^{3+}) bestimmt werden. Die Fe^{2+} -Bestimmung wurde deshalb naßchemisch durchgeführt. Aus der Differenz des Gesamteisen-Gehalts und dem Fe^{2+} -Gehalt konnte der Fe^{3+} -Gehalt berechnet werden.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Olivin-Probe aus Chiquagamau (Kanada, Quebec):

Bestandteile	Gewichtsprocente
SiO_2	41,7
FeO	2,6
MgO	53,7
MnO	0,1
CaO	Spuren
Fe_2O_3	0,9
Fayalit	3,6 Mol%
Forsterit	96,4 Mol%

Die Umrechnung der Gewichtsprocente in Molprocente ergab einen Fayalitgehalt von 3,6 Mol% und einen Forsteritgehalt von 96,4 Mol%. Der Gehalt an dreiwertigem Eisen (Fe^{3+}) ist relativ hoch.

5.2.3. Herkunft und Chemismus der hier untersuchten Olivin-Probe III (Einkristall).

Die Olivin-Probe III stammte aus Brasilien. Die genaue Lokalität ist nicht bekannt. Die einzelnen Kristalle (Durchmesser etwa 5 - 8 mm) waren besonders rein (Edelstein-Qualität). Die chemische Analyse wurde wiederum mit der Mikrosonde durchgeführt und der Fe^{2+} -Gehalt naßchemisch bestimmt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der Olivin-Probe aus Brasilien:

Bestandteile	Gewichtsprozente
SiO_2	41,3
FeO	10,9
MgO	45,8
MnO	0,1
Fe_2O_3	0,05
Fayalit	11,7 Mol%
Forsterit	88,3 Mol%

In diesem Olivin wurde der Fayalitgehalt mit 11,7 Mol% und der Forsteritgehalt mit 88,3 Mol% berechnet.

5.3. Stabilität des Olivins.

In Gegenwart von Sauerstoff ist Fayalit im allgemeinen nicht stabil, sondern es stellt sich zwischen Fayalit, Magnetit und Quarz folgende Gleichgewichts-Reaktion ein:



Dabei ist die Umwandlung von Fayalit in Magnetit und Quarz und umgekehrt abhängig vom Sauerstoff-Partialdruck und der Temperatur.

Wones et al. (1967) haben ausführliche Untersuchungen über die-

ses System durchgeführt. Abbildung 20 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen.

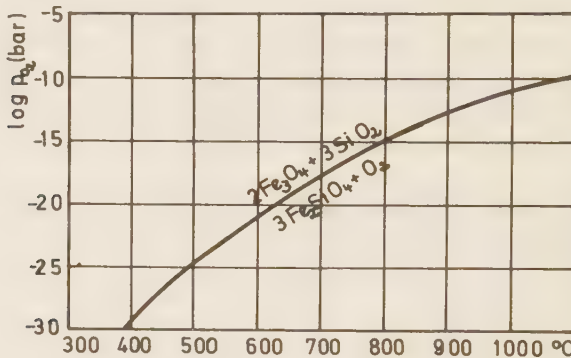


Abb. 20: Stabilitätsbereich des Fayalits in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck und der Temperatur.

Bei hohen Drücken findet obige Gleichgewichts-Reaktion bei höheren Sauerstoff-Partialdrücken statt. Nach Eugster et al. (1962) gilt dafür folgende Beziehung:

$$\log p_{O_2} = -27300/T + 10,30 + 0,092(P - 1)/T$$

(T - absolute Temperatur in $^{\circ}K$; P - Gesamtdruck in bar).

Man erhält aus obiger Gleichung z.B. bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von $1000^{\circ}K$ einen Sauerstoff-Partialdruck von

$$\log p_{O_2} = -27,3 + 10,30 + 0 = -17,0$$

$$p_{O_2} = 10^{-17} \text{ bar.}$$

Für dieselbe Temperatur und einem Druck von 50 kb erhält man dann:

$$\log p_{O_2} = -27,3 + 10,30 + 4,5 = -12,5$$

$$p_{O_2} = 10^{-12,5} \text{ bar.}$$

5.4. Anordnung zur Erzeugung von definierten Sauerstoff-Partialdrucken.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit am Olivin bei hohen Drucken und Temperaturen wurden bei Sauerstoff-Partialdrucken durchgeführt, welche die Stabilität des Olivins gewährleisteten. Zur Einstellung von Sauerstoff-Partialdrucken im Probenraum der "belt" wurden zwei Methoden angewendet: Bei der einen Methode wird im Probenraum ein Vakuum erzeugt. Die Versuchs-Anordnung zeigt Abbildung 21.

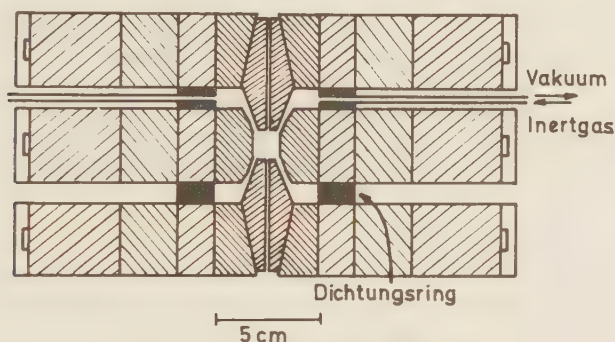


Abb. 21: Anordnung zur Erzeugung eines Vakuums in der "belt" (schematisch).

Es läßt sich ein Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-2} - 10^{-3} bar erreichen. Durch Einleiten von hochgereinigtem Inertgas (z.B. Argon) kann der Sauerstoff-Partialdruck im Probenraum noch etwas erniedrigt werden (10^{-5} bar). Der vorher eingestellte Partialdruck kann während der Messung nicht mehr kontrolliert werden, weil die beiden Pyrophyllit-Dichtungen den Probenraum gasdicht abschließen.

Es wurde deshalb ein Verfahren angewendet, bei dem sich der nach Abbildung 20 erforderliche Partialdruck selbständig einstellt. Hierfür eignet sich die sogenannte Puffermethode:

Es reagieren zwei oder mehr feste Phasen miteinander unter Bildung von molekularem Sauerstoff:



Me = Fe, Co, Ni, Mn, ...

Unter Berücksichtigung des Massenwirkungs-Gesetzes und der Gasgleichung gilt bei konstanter Temperatur

$$K_p(T) = \frac{p_{Me}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{MeO}^2}$$

wobei eine merkliche Verdampfung der festen Phase bei erhöhten Temperaturen angenommen wird. Die Gleichgewichts-Konstanten dieser Reaktion sind in ihrer Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur gut bekannt (Muan (1958)).

Aus obiger Beziehung ergibt sich

$$p_{O_2} = K_p \frac{p_{MeO}^2}{p_{Me}^2}$$

d.h. der Sauerstoff-Partialdruck ist, solange die beiden festen Phasen vorhanden sind, eine Funktion der Temperatur.

Die beschriebenen Reaktionen setzen ein ideales Gas voraus. Für reale Gase muß die Flüchtigkeit f (Fugazität) eingeführt werden. Sie steht zum entsprechenden Partialdruck in folgender Beziehung

$$f = \gamma \cdot p$$

wo γ der Flüchtigkeits-koeffizient und p der Partialdruck ist. γ ist ein Maß für die Abweichung der Reaktion eines realen Gases von der eines idealen Gases.

Hier wurde nur mit solchen Puffer-Gemischen gearbeitet, bei denen als Gasphase molekularer Sauerstoff erzeugt wird, welcher sich annähernd wie ein ideales Gas verhält. Daher wird im Folgenden weiterhin der Begriff des Partialdruckes benutzt und die Flüchtigkeit f nicht berücksichtigt.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden folgende Puffer-Gemische verwendet:

- 1 Eisen - Magnetit mit der chemischen Reaktion $3 Fe + 2 O_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4$.
- 2 Magnetit - Hämatit mit der chemischen Reaktion
 $4 Fe_3O_4 + O_2 \rightleftharpoons 6 Fe_2O_3$.
- 3 Nickel - Nickeloxid mit der chemischen Reaktion $2 Ni + O_2 \rightleftharpoons 2 NiO$.

Abbildung 22 zeigt die Temperatur-Abhängigkeit der Sauerstoff-Partialdrucke dieser drei Reaktionen.

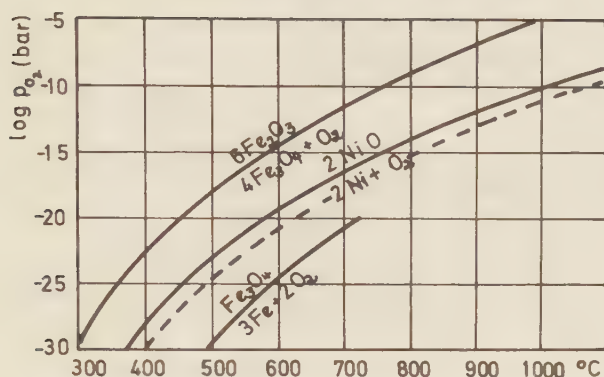


Abb. 22: Stabilitätsbereich der verschiedenen Puffer in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck und von der Temperatur. Die gestrichelte Linie gibt den Stabilitätsbereich des Fayalits an.

Die folgenden Gleichungen geben die Druckabhängigkeit des Sauerstoff-Partialdruckes der benützten Puffer-Gemische an (Eugster (1962)):

- 1 $\log p_{O_2} = - 29260/T + 8,99 + 0,061(P - 1)/T.$
- 2 $\log p_{O_2} = - 24912/T + 14,41 + 0,019(P - 1)/T.$
- 3 $\log p_{O_2} = - 24709/T + 8,94 + 0,046(P - 1)/T.$

bei hohen Drucken findet die Reaktion dieser Puffer-Gemische ebenso wie die Fayalit-Magnetit-Quarz-Reaktion bei höheren Sauerstoff-Partialdrucken statt.

Die Puffer 1. und 2. wurden zusammen mit einem Molybdänblech-ofen in den Probenraum eingebracht. Schlitzte im Ofen ermöglichen die Reaktion des Puffers mit der Probe (Abb. 23).

Das Nickel-Nickeloxid-Gemisch (3.) konnte als Puffer und gleichzeitig als Heizrohr benützt werden.

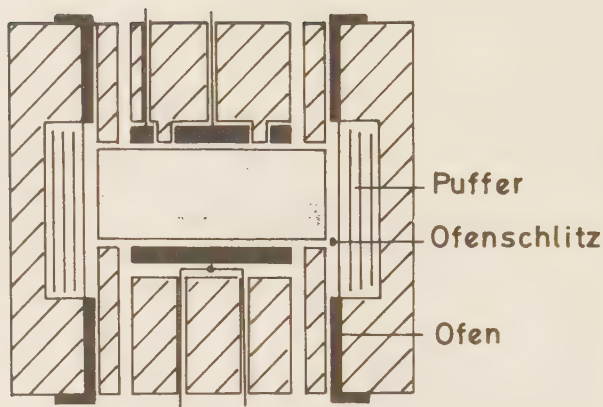


Abb. 23: Anordnung der Puffer 1 und 2 im Probenraum der "belt".

5.5. Aufbereitung der Proben.

5.5.1. Formgebung.

Die Olivine vom Dreiser Weiher und aus Kanada konnten nicht als Einkristall-Proben verwendet werden, weil die einzelnen Kristalle zu klein waren. Nicht serpentinierte Körner wurden in einer Achatmühle zu Pulver gemahlen (Korndurchmesser $1 - 5 \mu$). Aus dem Pulver wurden in einer Tabletten-Presse bei Drucken von $10 - 15 \text{ kb}$ zylinderförmige Proben gepreßt (Proben-Durchmesser: 4 mm ; Probenhöhe: 2 mm).

Die Olivin-Einkristalle aus Brasilien wurden mit einer kleinen Rundschleif-Maschine auf die erforderliche zylindrische Form (Proben-Durchmesser: 4 mm ; Probenhöhe: 2 mm) zugeschliffen. Bei dieser Bearbeitung ist eine Orientierung nach den Hauptachsen des Kristalls möglich.

5.5.2. Trocknung und Sinterung.

Nach der Formgebung wurden die Olivin-Proben im Vakuum von etwa $10^{-2} - 10^{-5} \text{ bar}$ bei etwa 150°C zwei Stunden lang getrocknet.

Es blieben jedoch noch Spuren von Wasser in den Proben zurück.

Ein Teil der Tabletten-Proben wurde zusätzlich gesintert. Sie wurden in der "belt" 15 - 20 Minuten lang einem Druck von 25 kb und einer Temperatur von 1300°C ausgesetzt, wobei ein Nickel-Nickeloxid-Puffer Oxidations-Vorgänge verhinderte. Bei der Behandlung wurde eine sehr dichte Lagerung der Pulverteilchen erzielt. Aus Beobachtungen von Anschliffen konnte bei so behandelten Proben keine Porosität mehr festgestellt werden. Bei der Sinterung findet außerdem Kornwachstum statt, wobei einzelne Kristallite zusammenwachsen und ihre Korngrenzen teilweise verschwinden. Auch diese Erscheinung konnte im Anschliff festgestellt werden.

6. Ergebnisse.

6.1. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an ungesinterten Proben in Tabletten-Form.

Die Abbildungen 24 und 25 enthalten die Ergebnisse der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Proben in Tabletten-Form.

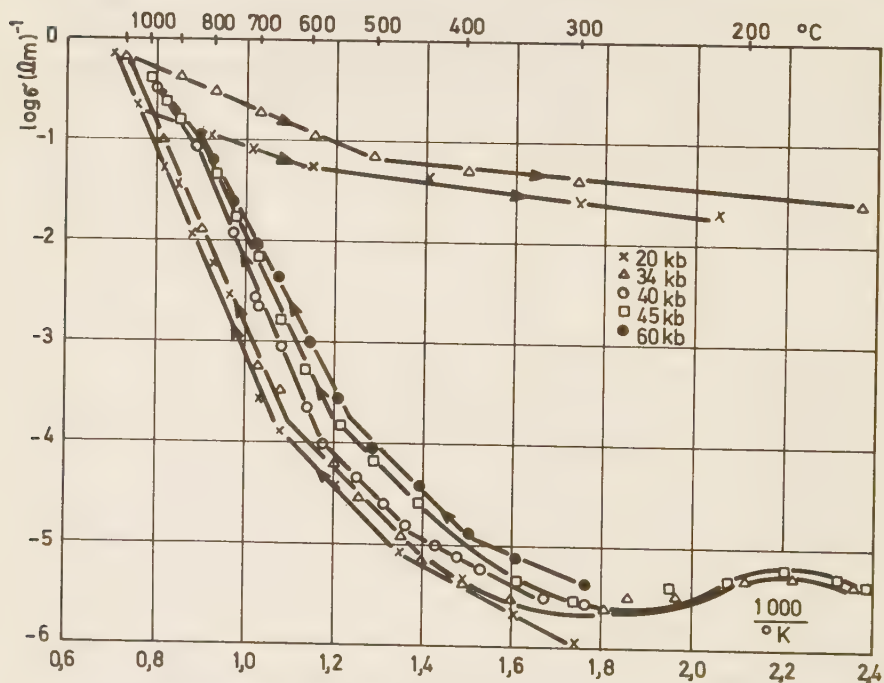


Abb. 24: Elektrische Leitfähigkeit von ungesintertem, natürlichem Olivin vom Dreiser Weiher bei Drucken bis 60 kb und Temperaturen bis $1200^{\circ}C$. Die Messungen erfolgten ohne Puffer.

In beiden Diagrammen ist der Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit gegen die inverse Temperatur ($1000/T$) aufgetragen. Der Olivin vom Dreiser Weiher (Abb. 24) zeigt eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigenden Drucken und Temperaturen. Beim Aufheizen beobachtet man im niedrigen Temperatur-Bereich ($20 - 300^{\circ}C$) eine wellenförmige Leitfähigkeitskurve. In diesem

Temperatur-Bereich ist die Arrhenius'sche Gleichung nicht erfüllt, was nach Dvorak (1967) auf Wasser-Rückstände in der Probe zurückzuführen ist.

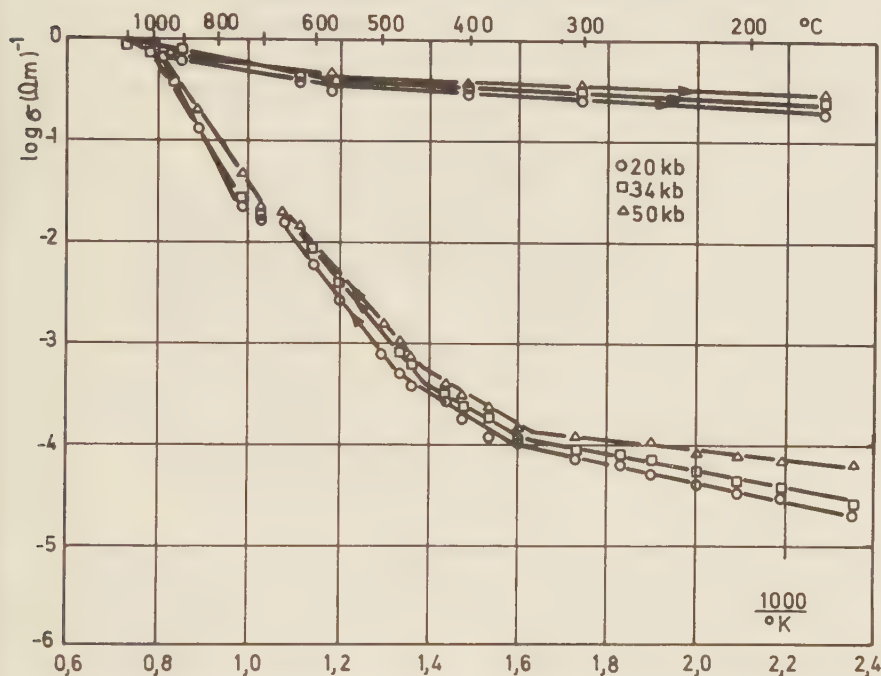


Abb. 25: Elektrische Leitfähigkeit von ungesintertem, natürlichem Olivin aus Kanada bei Drucken bis 50 kb und Temperaturen bis 1200°C. Die Messungen erfolgten ohne Puffer.

Im Temperatur-Bereich von etwa 350 - 600°C sind die Kurven $\log \sigma(1/T)$ Geraden. Die Steigungen der Geraden und damit die Aktivierungs-Energien nehmen mit zunehmendem Druck ab. Eine Zunahme der Leitfähigkeit tritt im Temperatur-Bereich zwischen 600 und 1200°C auf. Die Aktivierungs-Energien nehmen wie im vorhergehenden Temperatur-Bereich mit steigendem Druck ab.

Die Leitfähigkeits-Kurven des Kanada-Olivins (Abb. 25) sehen ganz ähnlich aus wie die des Olivins vom Dreiser Weiher. Im unteren Temperatur-Bereich (20 - 350°C) sind hier die Leitfähigkeit etwas größer (2 Zehnerpotenzen) und die Steigungen der Geraden und damit die Aktivierungs-Energien etwas kleiner.

Die Proben beider Olivine haben beim Abkühlen (von über 1000°C bis auf Zimmertemperatur) eine um 2 - 4 Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit als beim Aufheizen. Die Aktivierungs-Energien beim Abkühlen sind etwa gleich 0,4 - 0,6 eV. Die Werte für die Aktivierungs-Energien und für σ_i der Aufheiz-kurven sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6: Aktivierungs-Energien und σ_i -Werte des Olivins vom Dreiser Weiher:

	E_1 (eV)	σ_1 (Ωm) ⁻¹	E_2 (eV)	σ_2 (Ωm) ⁻¹	E_3 (eV)	σ_3 (Ωm) ⁻¹
20 kb	0,48	$1,6 \times 10^{-1}$	0,92	15	2,10	$2,4 \times 10^7$
34 kb	0,39	$6,0 \times 10^{-2}$	0,91	10	1,95	$1,5 \times 10^7$
40 kb	0,34	$1,4 \times 10^{-1}$	0,90	13	2,05	$8,0 \times 10^7$
45 kb	0,36	$2,0 \times 10^{-1}$	0,96	90	1,82	$2,0 \times 10^7$
60 kb	0,33	$8,0 \times 10^{-2}$	0,86	60	1,67	$4,0 \times 10^6$
	20 - 400°C		400 - 650°C		650 - 1200°C	

Tabelle 7: Aktivierungs-Energien und σ_i -Werte des Olivins aus Kanada:

	E_1 (eV)	σ_1 (Ωm) ⁻¹	E_2 (eV)	σ_2 (Ωm) ⁻¹	E_3 (eV)	σ_3 (Ωm) ⁻¹
20 kb	0,18	$3,0 \times 10^{-3}$	0,52	2,2	1,12	$3,0 \times 10^4$
34 kb	0,16	$2,4 \times 10^{-3}$	0,51	1,9	1,03	$1,0 \times 10^4$
50 kb	0,08	$8,0 \times 10^{-4}$	0,49	1,5	0,96	$2,5 \times 10^3$
	20 - 350°C		350 - 450°C		450 - 700°C	

	E_4 (eV)	σ_4 (Ωm) ⁻¹
20 kb	1,71	5×10^6
34 kb	1,45	5×10^5
50 kb	1,30	2×10^5
	700 - 1300°C	

Da die Leitfähigkeit bei der Abkühlung sehr viel größer ist als beim Aufheizen, wurde vermutet, daß Oxidations-Vorgänge im Olivin (Fayalit-komponente) beteiligt sind. Zur Kontrolle solcher Oxidationen wurde die Leitfähigkeit am Olivin vom Dreiser

Weißer bei variabler Temperatur und konstantem Druck (20 kb) gemessen. Dabei wurden verschiedene, definierte Sauerstoff-Partialdrucke mit Hilfe von verschiedenen Puffern eingestellt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 26.

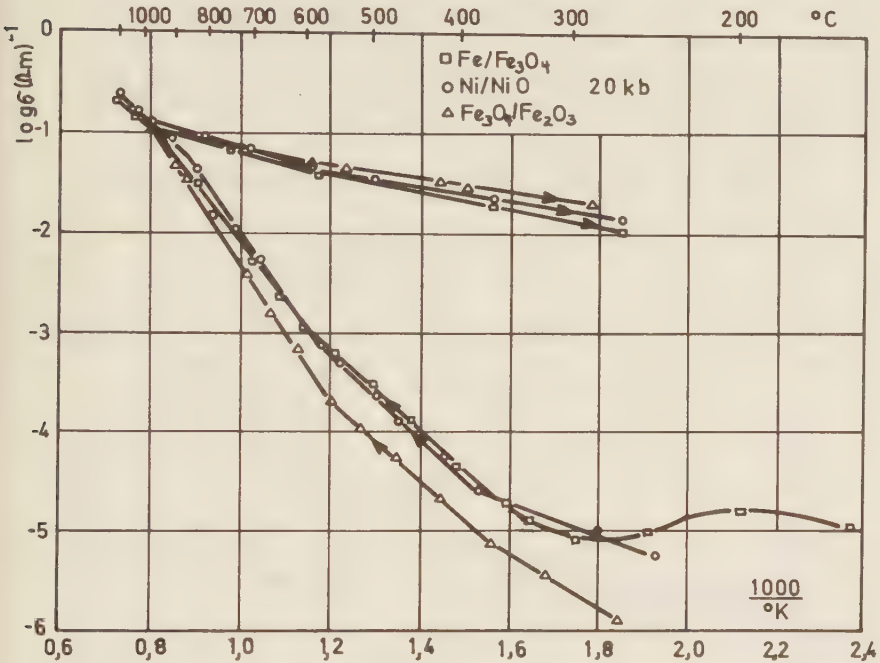
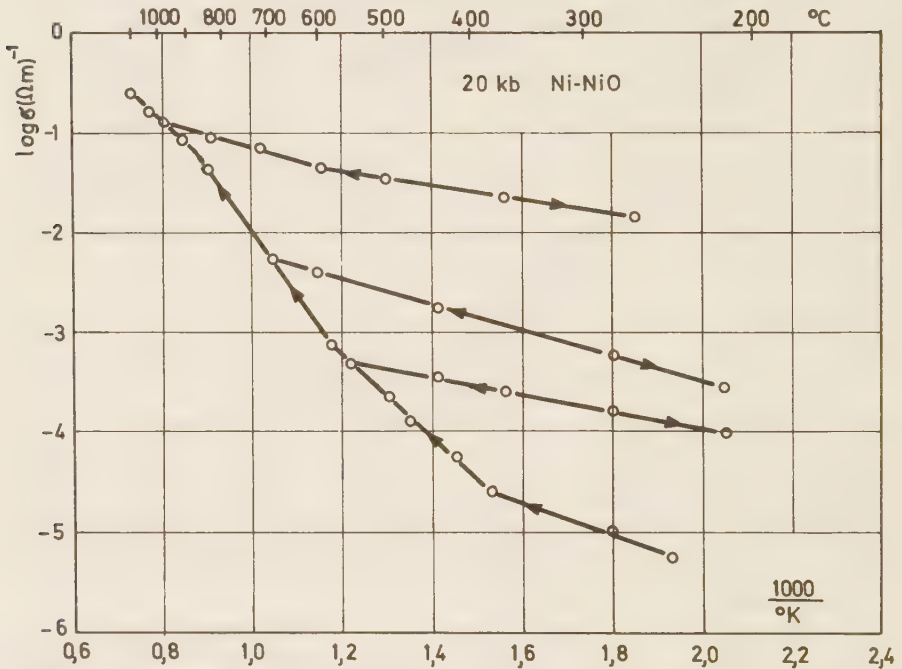


Abb. 26: Elektrische Leitfähigkeit von ungesintertem, natürlichem Olivin vom Dreiser Weiher bei einem Druck von 20 kb und Temperaturen bis 1200°C bei Verwendung verschiedener Puffer.

Die Meßergebnisse unterscheiden sich nicht sehr von den Ergebnissen der Versuche, die ohne Puffer durchgeführt wurden. Aus den Kurven erkennt man, daß die elektrische Leitfähigkeit des Olivins vom Dreiser Weiher nur wenig vom Sauerstoff-Partialdruck abhängig ist. Die erhöhten Leitfähigkeiten bei der Abkühlung hängen also vermutlich nicht mit Oxidations-Vorgängen zusammen.

6.2. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an gesinterten Proben in Tabletten-Form.

An einer Probe aus Olivin vom Dreiser Weiher wurde die elektrische Leitfähigkeit bei konstantem Druck (20 kb) unter Verwendung eines Nickel-Nickeloxid-Puffers gemessen. Die Probe wurde dabei stufenweise auf 1200°C erhitzt. An drei "Umkehrpunkten" (550°C, 700°C und 1000°C) wurde sie auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt. Die in diesem Versuch gemessene Leitfähigkeit ist in Abbildung 27 eingetragen.



nigen ist, die beim Abkühlen gemessen wurde. Die "Umkehrpunkte" liegen alle auf einer Geraden, die auch eine frische Probe bei einmaligem Aufheizen ergeben würde (siehe Abb. 26).

Wegen dieses Ergebnisses kann vermutet werden, daß die elektrische Leitfähigkeit in Olivin-Tabletten von irreversiblen Veränderungen der Korngrenzen während des Aufheizens abhängig ist. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die Leitfähigkeit an gesintertem Olivin vom Dreiser Weiher bei Drucken bis 50 kb und Temperaturen bis 1200°C gemessen. Der Sauerstoff-Partialdruck wurde von einem Nickel-Nickeloxid-Puffer eingestellt. Die Abbildung 28 zeigt die Ergebnisse.

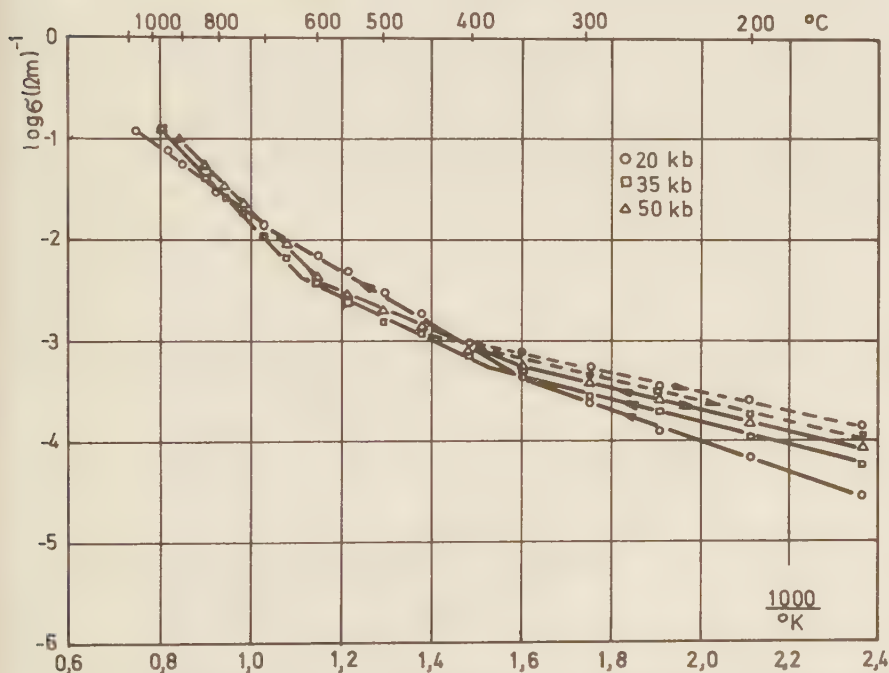


Abb. 28: Elektrische Leitfähigkeit von gesintertem, natürlichem Olivin vom Dreiser Weiher. Als Puffer diente Nickel-Nickeloxid. Zur besseren Übersicht wurden die Abkühlkurven gestrichelt eingezeichnet.

Bei diesem Versuch ist die Leitfähigkeit beim Aufheizen etwa gleich der beim Abkühlen. Die Leitfähigkeit der gesinterten Proben ist größer als die der ungesinterten. Tabelle 8 enthält die

Werte für die Aktivierungs-Energie und für σ_i .

Tabelle 8: Aktivierungs-Energie und σ_i -Werte des gesinterten Olivins vom Dreiser Weiher.

	E_1 (eV)	σ_1 (Ωm) ⁻¹	E_2 (eV)	σ_2 (Ωm) ⁻¹	E_3 (eV)	σ_3 (Ωm) ⁻¹
20 kb	0,33	0,15	0,52	8,0	0,71	55
35 kb	0,22	$2,8 \times 10^{-2}$	0,43	1,0	0,96	$1,2 \times 10^5$
50 kb	0,21	$3,0 \times 10^{-2}$	0,37	0,47	0,83	$2,6 \times 10^2$
	20 - 350°C		350 - 650°C		650 - 1200°C	

6.3. Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Olivin-Einkristallen.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Olivin-Einkristallen (parallel zur c-Achse) wurde bei Drucken bis 30 kb und Temperaturen bis 1200°C durchgeführt. Der Sauerstoff-Partialdruck wurde mit einem Nickel-Nickeloxid-Puffer geregelt. Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse

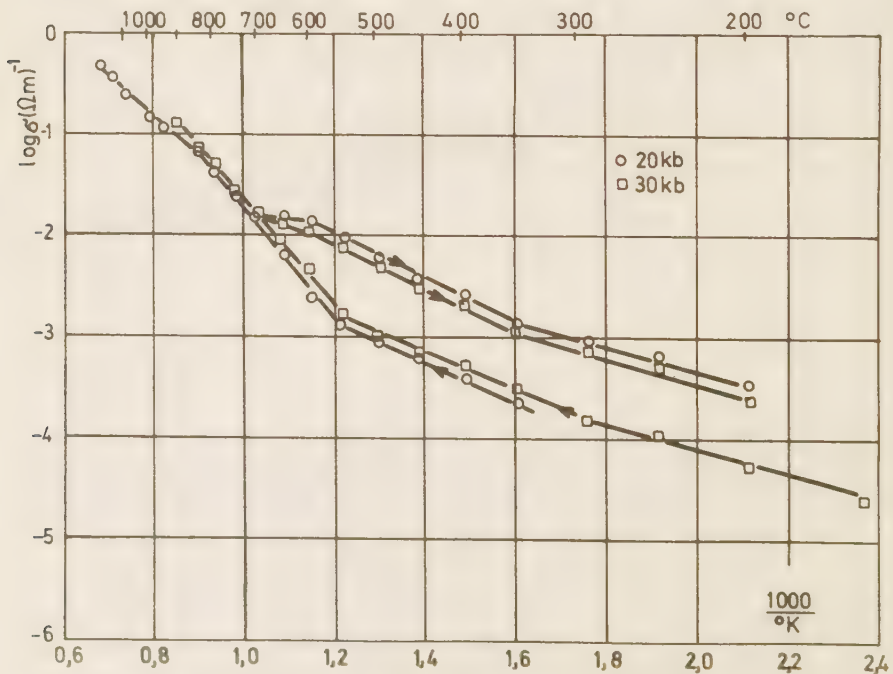


Abb. 29: Elektrische Leitfähigkeit von Olivin-Einkristallen bei Drucken bis 30 kb und Temperaturen bis 1200°C.

Die Leitfähigkeit von Einkristall-Proben sind etwa gleich der von gesinterten Proben. Tabelle 9 enthält die Werte für die Aktivierungs-Energie und für σ_i .

Tabelle 9: aktivierungs-Energien und σ_i -Werte des Olivin-Einkristalls:

	E_1 (eV)	σ_1 (Ωm) ⁻¹	E_2 (eV)	σ_2 (Ωm) ⁻¹	E_3 (eV)	σ_3 (Ωm) ⁻¹
20 kb	0,24	$2,2 \times 10^{-2}$	0,40	$4,0 \times 10^{-1}$	1,09	$7,0 \times 10^3$
30 kb			0,37	$3,2 \times 10^{-1}$	1,02	$3,6 \times 10^3$
	20 - 300°C		300 - 600°C		600 - 1200°C	

6.4. Messung der Thermospannung am Olivin vom Dreiser Weiher.

Die Thermospannung wurde am Olivin vom Dreiser Weiher bei einem Druck von 20 kb und Temperaturen bis 650°C in einer "squeezer" Apparatur gemessen (siehe Seite 28). Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse.

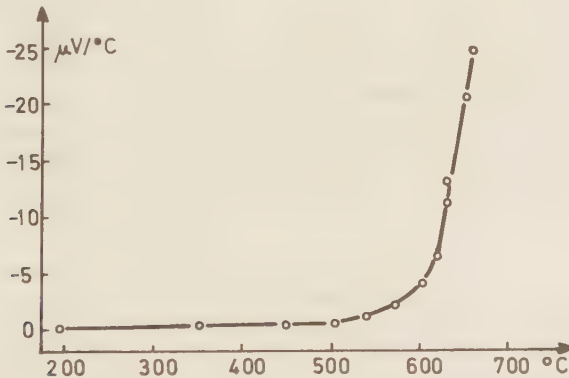


Abb. 30: Thermospannung gemessen an einer Tabletten-Probe des Olivins vom Dreiser Weiher bei 20 kb und Temperaturen bis 650°C. Die Messungen erfolgten bei nicht definierten Sauerstoff-Partialdrücken.

Im unteren Temperatur-Intervall findet man eine sehr geringe Thermospannung, die ein negatives Vorzeichen besitzt. Bei etwa 500°C nimmt sie stark zu und bleibt weiterhin negativ.

0.5. Messung des Hall-Effektes am Olivin vom Dreiser Weiher.

Für die Messung des Hall-Effektes wurde Olivin-Pulver zu rechteckigen Scheibchen ($6 \times 4 \times 1,5\text{-mm}$) gepreßt und ohne Druck bei hohen Temperaturen (1200°C) gesintert. Die Messung der Hall-Spannung an so präparierten Proben erfolgte bei Temperaturen bis 600°C in Anwesenheit eines Nickel-Nickeloxid-Puffers (siehe Seite 29). Die Abbildung 31a zeigt für den Olivin vom Dreiser Weiher die Abhängigkeit der Hall-Konstanten von der Temperatur.

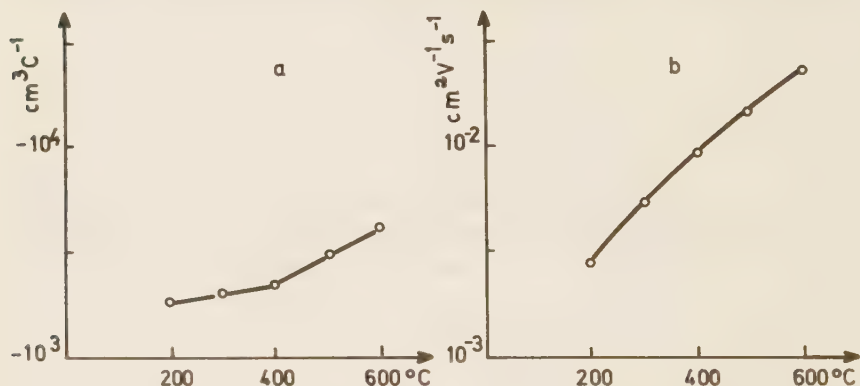


Abb. 31a: Abhängigkeit der Hall-Konstanten von der Temperatur für den Olivin vom Dreiser Weiher.

Abb. 31b: Hall-Beweglichkeit des Olivins vom Dreiser Weiher in Abhängigkeit von der Temperatur. Berechnungsgrundlage waren die Werte der Abbildung 31a.

Die Hall-Beweglichkeit im Olivin vom Dreiser Weiher wurde unter der Voraussetzung bestimmt, daß nur durch Elektronen Strom transportiert wird. Die Abbildung 31b zeigt die berechnete Hall-Beweglichkeit im Olivin vom Dreiser Weiher in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Hall-Beweglichkeit ist im Temperatur-Intervall zwischen $200 - 600^{\circ}\text{C}$ gering. Für eine Temperatur von 500°C ergibt sich eine Hall-Beweglichkeit von etwa $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$.

7. Diskussion der Ergebnisse.

7.1. Thermospannung und Hall-Effekt am Olivin vom Dreiser Weiher.

Die gemessene Thermospannung im natürlichen Olivin vom Dreiser Weiher (Abb. 30) war im Temperatur-Intervall zwischen 20 und 450°C sehr gering und negativ. Bei Temperaturen über $+50^{\circ}\text{C}$ war die Thermospannung größer (650°C : $-25 \text{ V}/^{\circ}\text{C}$) und negativ. Auch an Fayalit wurde eine negative Thermospannung gemessen, wie aus Arbeiten von Bradley et al. (1964) zu erkennen ist. Im Bereich von 200 - 450°C werden für den Fayalit von Bradley et al. sehr hohe negative Thermospannungen (100 - $200 \text{ V}/^{\circ}\text{C}$) angegeben und es wird der Schluß gezogen, daß die vorherrschenden Ladungsträger negativ sein müssen.

Unter der Voraussetzung, daß die Thermospannung im Olivin von Elektronen und Löchern aufgebaut wird, ist wegen des negativen Vorzeichens anzunehmen, daß im niedrigen Temperatur-Bereich bei der Leitung Elektronen als Ladungsträger schwach, im hohen Temperatur-Bereich stark überwiegen.

Auf negative Ladungsträger weist auch das Vorzeichen der im Temperatur-Bereich zwischen 200 und 600°C gemessenen Hall-Konstanten hin. Während bei der Messung der Thermospannung nach Hutson (1959) der Einfluß der Korngrenzen vernachlässigt werden kann, muß damit gerechnet werden, daß bei Bestimmungen des Hall-Effektes durch Korngrenzen die Werte besonders der Hall-Beweglichkeit verfälscht werden können. Nach Volger (1959) sind für die meisten polykristallinen Stoffe geringere Hall-Beweglichkeiten als für Einkristalle gefunden worden. So dürften auch die hier für 500°C berechneten Werte der Hall-Beweglichkeit des Olivins vom Dreiser Weiher, obwohl die Anzahl der Korngrenzen durch Sinterung der polykristallinen Proben verringert wurde, mit $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ zu niedrig sein, wenn auch Wilson (1965) den Wert von $10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ für einen Forsterit Einkristall bestätigt. Seine Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Shankland (1968) fand ebenfalls an einem Forsterit Einkristall bei 700°C eine höhere Hall-Beweglichkeit von etwa $10^2 \text{ cm}^2 / \text{Voltsec}$.

Auf jeden Fall können Ergebnisse von Messungen des Hall-Effektes erst dann zur Interpretation der Leitfähigkeit im Olivin bei

honen Drucken und Temperaturen herangezogen werden, wenn diese Messungen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

7.2. Einfluß der Wärmebehandlung des Olivins auf seine elektrische Leitfähigkeit.

Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von ungesinterten Olivin-Pulvern wurden immer beim Aufheizen und Abkühlen zwei verschiedene Kurven der Leitfähigkeit beobachtet, woraus auf irreversible Prozesse zu schließen ist. Die Leitfähigkeit war beim Abkühlen immer um 2 - 4 Zehnerpotenzen größer als beim Aufheizen. Die Steigungen der Leitfähigkeits-Geraden und damit die Aktivierungs-Energien waren beim Abkühlen wesentlich geringer als beim Aufheizen. Das Ergebnis des Versuchs, welcher auf Seite 47 beschrieben wurde, deutet darauf hin, daß Oxidations-Vorgänge die Irreversibilität nicht verursachen. Die Verschiedenheit von Aufheiz- und Abkühlkurve der elektrischen Leitfähigkeit von Olivin-Pulverproben kann mit folgenden Vorgängen erklärt werden: Während einer Messung in der "belt" waren Olivin-Pulverproben ab bestimmten Temperaturen (ca. 500°C) Sinterungs-Prozessen ausgesetzt. Dadurch entstand in der Probe zunächst eine dichtere Lagerung der Kristallite. Außerdem trat Kornwachstum ein, wobei sich die Anzahl der Korngrenzen verringerte. Durch diese Prozesse wurde der Gesamtwiderstand der Probe herabgesetzt.

Durch Drucksintern gelang es, diese Veränderungen in der Probe bereits vor der Messung der Leitfähigkeit zu erzeugen. Wie die Ergebnisse der Abbildung 28 zeigen, konnten mit vorgesinterten Proben tatsächlich reversible Leitfähigkeits-Geraden erhalten werden.

Ebenfalls sollte man Reversibilität der Leitfähigkeit an Olivin-Einkristallen erhalten. Die Werte der Abbildung 29 zeigen jedoch, daß auch bei Einkristallen irreversible Prozesse wirksam sind. Das hängt vermutlich damit zusammen, daß der Einkristall während der Einstellung des Druckes infolge ungenügender hydrostatischer Druckverteilung im Probenraum in kleinere Kristallite zerdrückt wurde. Während der Leitfähigkeits-Messung tritt dann auch hier der bereits beschriebene Sinterungs-Prozess auf.

7.3. Leitungs-mechanismen im natürlichen Olivin.

Unter der Voraussetzung des Bandmodells weist die geringe Aktivierungs-Energie im natürlichen Olivin vom Dreiser Weiher (Tabelle 6) bei niedrigen Temperaturen bis etwa 350°C auf Störstellen-Leitung hin, welche durch die zahlreich vorhandenen Fremdatome (Al, Mn, Ti, P) verursacht sein kann. Aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit allein kann nicht entschieden werden, ob es sich dabei um n-Leitung oder um p-Leitung handelt. Jedoch ist auf Grund der sehr geringen negativen Thermospannung und der negativen Hall-konstanten anzunehmen, daß die n-Leitung leicht überwiegt.

Die Abnahme der Aktivierungs-Energie mit zunehmendem Druck im Temperatur-Intervall von $20 - 350^{\circ}\text{C}$ ($dE/dp = -3,8 \cdot 10^{-6} \text{ eV/bar}$) ist wohl damit zu erklären, daß sich der Abstand zwischen den Störstellen-Niveaus (Akzeptor- und Donator-Niveaus) und dem Leitungs- bzw. Valenzband mit zunehmendem Druck verringert. Ähnliche Erscheinungen an anderen Halbleitern (Ge, Si) wurden bereits oben ausführlich diskutiert.

Auch andere Autoren geben auf Grund ihrer Beobachtungen der elektrischen Leitfähigkeit für den Olivin Störstellen-Leitung an: Tozer (1959) für Olivin bei niedrigen Temperaturen ($E \approx 0,3 - 0,5 \text{ eV}$, $\sigma_1 \approx 10^{-2} - 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$); Hughes (1955) für Peridotit (Olivingehalt: 80%) bei Temperaturen bis 600°C ($E \approx 0,5 - 1,0 \text{ eV}$, $\sigma_1 \approx 10^{-2} - 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$).

Bei höheren Temperaturen (zwischen $350 - 650^{\circ}\text{C}$) ist für den Olivin vom Dreiser Weiher eine deutlich höhere Aktivierungs-Energie als im niedrigeren Temperatur-Intervall ($20 - 350^{\circ}\text{C}$) beobachtet worden (Tabelle 8). Hier ist vermutlich die thermisch zugeführte Energie bereits genügend groß, um Elektronen direkt vom Valenzband ins Leitungsband zu heben (Eigenleitung). Auch hier deuten negative Thermospannung und negative Hall-konstante darauf hin, daß hauptsächlich Elektronen die Ladungsträger sind.

Die Abnahme der Aktivierungs-Energie mit zunehmendem Druck ($dE/dp = -5,0 \cdot 10^{-6} \text{ eV/bar}$) ist damit zu erklären, daß Valenzband und Leitungsband unter Druckeinwirkung zusammenrücken (siehe Seite 12).

Elektronenleitung in diesem Temperatur-Intervall (200 - 700°C) wird auch von anderen Autoren angegeben: Für einen Peridotit mit einem Olivinegehalt von 85 Gew% bestimmte Coster (1948) die elektrische Leitfähigkeit und gab Elektronenleitung an ($E = 0,8$ eV, $\sigma_2 \approx 3,8 (\Omega\text{m})^{-1}$). Nach Tozer (1959) sollte die Elektronenleitung beim Olivin allerdings erst bei Temperaturen über 600°C auftreten und die Störstellen-Leitung ablösen.

Im Temperatur-Intervall zwischen 650 und 1200°C ist beim Olivin vom Dreiser Weiher die Aktivierungs-Energie wiederum höher als im darunterliegenden Bereich. Sie ist auch hier druckabhängig ($dE/dp = - 8,7 \cdot 10^{-6}$ eV/bar). Im Rahmen des Bandmodells entsprechen die Werte der Aktivierungs-Energie in diesem Bereich den für Elektronenleitung geforderten Werten. Sie stimmen mit Werten anderer Autoren, welche ebenfalls Elektronenleitung annehmen (Bradley et al. (1964), Hamilton (1965)) gut überein.

Für Temperaturen über 1200°C liegen zur Zeit keine Ergebnisse von Messungen der Leitfähigkeit am Olivin vor. Es wurden aber Messungen an synthetischem Forsterit von Plushkell et al. (1968) bei Temperaturen zwischen 1100 - 1600°C vorgenommen. (Der Porenanteil in diesen Forsterit-Proben betrug bezogen auf die ideale Dichte ($3,22 \text{ g/cm}^3$) etwa 8 Vol%. Die Korngröße lag bei 20 - 40 μ . Die Verunreinigungen bestanden aus 0,07 Gew.% Na und 0,01 Gew.% Fe). Dabei ergaben sich für Temperaturen bis 1400°C Werte der Aktivierungs-Energie von $E \approx 0,6 - 0,7$ eV. Für Temperaturen über 1400°C wurde die Aktivierungs-Energie zu $E \approx 3$ eV bestimmt. Diese Werte entsprechen den von Tozer (1959) geforderten Werten für Elektronenleitung im Bereich bis 1400°C und für Ionenleitung im Bereich über 1400°C. Plushkell et al. (1968) konnten die Ionenleitung im Forsterit bei hohen Temperaturen ($> 1400^\circ\text{C}$) durch Überführungsmessungen (siehe Seite 10) bestätigen. Die Leitung erfolgt demnach durch Mg^{2+} -Ionen über Frenkeldefekte.

Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit am Olivin wurde bei allen Temperaturen beobachtet, daß die Aktivierungs-Energie mit steigenden Drucken abnimmt. Dieses Ergebnis ließ sich durch Absorptions-Messungen am Olivin bestätigen. Die verschiedenen Autoren bestimmen dabei die Druckabhängigkeit der Aktivierungs-Energie aus der Verschiebung der Absorptionskante (siehe Seite 11).

Die Ergebnisse solcher Messungen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Außerdem wurden in die Tabelle Ergebnisse eingetragen, welche aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erhalten wurden.

Tabelle 10: Abhängigkeit der Aktivierungs-Energie des Olivins vom Druck nach verschiedenen Autoren:

Autor	Temperatur	dE/dp (eV/bar)	Methode
Runcorn (1956)	20°C	$- 2,5 \cdot 10^{-6}$	Lichtabsorption
Balchan et al. (1959)	20°C	$- 3,2 \cdot 10^{-6}$	Lichtabsorption
Pitt et al. (1970)	20°C	$- 2,9 \cdot 10^{-6}$	Lichtabsorption
Bradley et al. (1964)	20-650°C	$- 5,2 \cdot 10^{-6}$	Leitfähigkeit
Schult et al. (1969)	20-950°C	$- 5,4 \cdot 10^{-6}$	Leitfähigkeit
Eigene Messungen	20-350°C	$- 3,8 \cdot 10^{-6}$	Leitfähigkeit
	350-650°C	$- 5,0 \cdot 10^{-6}$	Leitfähigkeit
	650-1200°C	$- 8,7 \cdot 10^{-6}$	Leitfähigkeit

Wegen der gemessenen Aktivierungs-Energien sowie des negativen Vorzeichens der Thermospannung und der Hall-Konstanten kann man im natürlichen Olivin den Leitungs-Mechanismus mit Hilfe des Bandmodells beschreiben. Die für den natürlichen Olivin ermittelten sehr geringen Hall-Beweglichkeiten ($\mu_H \approx 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$) zwischen 20 und 600°C können jedoch nicht ohne Schwierigkeiten in dieses Modell eingeordnet werden, weil hier Beweglichkeiten von mindestens $1 - 10 \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$ gefordert sind.

Zwei Leitungs-Mechanismen, welche geringe Hall-Beweglichkeiten zulassen (Hauffe (1966)), sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden: Das "Elektronen-hopping"-Modell (Seite 5) läßt sich auf den Olivin anwenden, weil sich hier ähnlich wie im Spinell die Fe^{2+} -Ionen und die meist als Verunreinigungen vorhandenen Fe^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen befinden, so daß ein "hopping"-Mechanismus



denkbar ist. In diesem Fall müßte mit wachsender Fe^{3+} -Ionen-konzentration die Leitfähigkeit im Olivin zunehmen. Tatsächlich fanden Bradley et al. (1964) an synthetischem Olivin, welcher mit zunehmendem Fe^{3+} -Gehalt dotiert wurde, diese Vermutung bestätigt.

Von Shankland (1968) stammt der Vorschlag, den Leitungs-Mechanismus im Olivin mit dem Polaronen-Modell zu beschreiben (Seite 6). vermutlich erfolgt auch dabei der Ladungstransport über die Eisen-Ionen (Übergangsmetall). Es ist fraglich, ob allein die geringe Hall-Beweglichkeit, deren Bestimmung wegen der bereits diskutierten Korngrenzen-Effekte unsicher ist, die Anwendung des Polaronen-Modells zur Interpretation des Leitungs-Mechanismus im Olivin rechtfertigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die elektrische Leitung im natürlichen Olivin im gesamten hier gemessenen Temperatur-Bereich ($20 - 1200^{\circ}\text{C}$) von Elektronen getragen wird. Im Bereich zwischen 20 und 350°C sind wahrscheinlich die verschiedenen Verunreinigungen wichtig, wenn man davon absieht, daß Spuren von absorbiertem Wasser die Meßergebnisse verfälschen. Im Temperatur-Bereich zwischen 350 und 1200°C dürften Elektronen die vorherrschenden Ladungsträger sein, gleichgültig welches Leitungs-Modell (Band-Modell, "Elektronen-hopping"-Modell, Polaronen-Modell) man betrachtet. Bei sehr hohen Temperaturen ($>1300 - 1400^{\circ}\text{C}$) dürfte die Elektronen-Leitung vermutlich von der Ionen-Leitung abgelöst werden.

8. Die elektrische Leitfähigkeit im Erdmantel abgeleitet aus den hier beschriebenen Laboratoriums-Messungen.

8.1. Aufbau von Erdkruste und Erdmantel.

Die Abbildung 32 zeigt schematisch, wie man sich den Aufbau der Erde vorstellt. Die Druck- und Temperatur-Verteilung dieser Abbildung stammen von Bullen (1963). Die gepunktete Fläche zeigt den Temperatur- und Druck-Bereich, der statisch mit den heutigen Hochdruck-Apparaturen realisiert werden kann. Man sieht, daß mit dem heutigen Stand der Hochdruck-Technik gerade noch die Verhältnisse des oberen Erdmantels simuliert werden können.

Die Erdkruste ist wahrscheinlich folgendermaßen aufgebaut: Unter den Ozeanen befindet sich eine dünne Sediment-Decke, an die sich nach unten eine Basalt-Schicht anschließt. An die Sediment-Decke der Kontinente schließt sich nach unten hin eine

Schicht an, bestehend aus Graniten und Gneisen, auf welche eine Schicht folgt, welche aus basischem Material besteht. Es herrscht noch Unklarheit über den Mineral-Bestand in dieser Schicht. Vermutlich ist Gabbro ein Hauptbestandteil. Seismische Ergebnisse bestätigen den Schichtaufbau der Kruste im Bereich der Kontinente (Giese (1968), Angenheister (1969)).

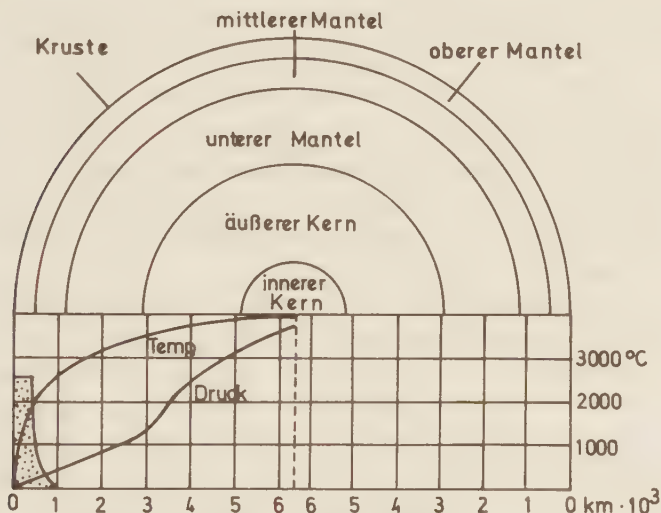


Abb. 32: Aufbau der Erde (nach Bullen (1963)).

Der Erdmantel reicht von der Mohorovičić-Zone bis zur Oberkante des Erdkerns. Aus seismischen Ergebnissen hat man festgestellt, daß die Mohorovičić-Zone die Übergangs-Zone zwischen Kruste und Mantel ist und nicht überall in gleicher Tiefe verläuft. Unter den Ozeanen beginnt der Mantel bereits in einer Tiefe von ungefähr 10 - 12 km, während er unter den Kontinenten bei ungefähr 40 - 60 km beginnt. Die kern-Mantel-Grenze liegt ziemlich genau in 2900 km Tiefe.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß der obere Mantel (40 - 360 km) aus den zwei ultrabasischen Materialien Peridotit-Dunit (Bestandteile: Granat, Olivin, Pyroxen) und Eklogit (Bestandteile: Granat, Klinopyroxen) besteht (Ringwood (1966)). Die obersten Schichten des oberen Mantels dürften außerdem sehr viel Amphibol enthalten. Für den mittleren und unteren Mantel

nimmt man heute folgenden Aufbau an (Ringwood (1970)): Im Bereich zwischen 360 - 420 km vermutet man Phasen-Transformationen von Mineralen des oberen Mantels:

Pyroxen $\rightarrow$ Granat

Olivin $\rightarrow$ Spinell-Modifikation des Olivins

Hier wurde bei etwa 400 km ein relativ großer Gradient in der Geschwindigkeit der seismischen Longitudinal-Wellen beobachtet. Im Bereich zwischen 420 - 600 km liegen vermutlich die Spinell-Modifikation des Olivins, Granat und etwas Jadeit vor.

Zwischen 650 - 700 km vermutet man weitere Phasen-Transformationen:

1. Die Spinell-Modifikation des Olivins geht über in die dichtere Phase mit Strontiumplumbat-Struktur.
2. Die pyropreichen Komponenten des Granats gehen über in die dichtere Phase mit Ilmenit-Struktur.
3. Die calciumreichen Komponenten des Granats gehen über in die dichtere Phase mit Perovskit-Struktur.
4. Der Jadeit geht über in eine dichte Phase mit Calciumferrit-Struktur.

Auch in dieser Transformations-Zone wurde ein relativ großer Gradient in der Geschwindigkeit seismischer Longitudinal-Wellen beobachtet. Im anschließenden Bereich zwischen 700 - 1000 km liegen vermutlich hauptsächlich die oben beschriebenen dichten Phasen der Minerale vor.

Birch (1952) und Andersen et al. (1970) vermuten, daß unter noch höheren Drücken weitere Phasen-Transformationen existieren können. Sie nehmen an, daß im unteren Mantel (1000-2900 km) eng gepackte Oxide wie Periklas (MgO), Korund (Al_2O_3), Kutil (TiO_2) und Stishovit (SiO_2) existieren.

8.2. Leitfähigkeits- und Temperatur-Verteilung in Kruste und oberem Mantel.

Die Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit im Erdinneren kann mit zwei Meßverfahren bestimmt werden. Man kann einerseits die elektrische Leitfähigkeit im Erdinneren an der Erd-

oberfläche aus den zeitlichen Variationen der elektromagnetisch induzierten erdmagnetischen und erdelektrischen Felder bestimmen (Magnetotellurik). Zum anderen kann man die elektrische Leitfähigkeit von wahrscheinlichem Material aus Kruste und Mantel bei hohen Drucken und Temperaturen im Labor messen.

8.2.1. Verteilung der Leitfähigkeit gewonnen aus magnetotellurischen Ergebnissen.

Angenheister (1963) hat ein Drei-Schichten-Modell der elektrischen Leitfähigkeit für die Erdkruste und den oberen Teil des Erdmantels entwickelt, in welchem die bis 1963 vorliegenden Ergebnisse der Magnetotellurik berücksichtigt sind:

Die obere Schicht (0 - 5 km) besitzt eine hohe Leitfähigkeit ($1 - 10^{-1} (\Omega\text{m})^{-1}$). Die mittlere Schicht reicht von 10 bis 50 km Tiefe und hat eine schlechtere Leitfähigkeit ($10^{-2} - 10^{-3} (\Omega\text{m})^{-1}$). In der unteren Schicht (tiefer als 50 km) steigt die Leitfähigkeit wieder stark an ($10^{-1} - 10^{-2} (\Omega\text{m})^{-1}$). Für die drei Schichten verschiedener Leitfähigkeit wurden von der "Arbeitsgemeinschaft Erdmagnetische Tiefensondierung" die Namen Sedimentdecke, Resistosphäre und Konduktosphäre vorgeschlagen.

Abbildung 33 zeigt die von Angenheister (1963) angenommene Leitfähigkeits-Verteilung bis in eine Tiefe von etwa 200 km. Zusätzlich sind in diese Abbildung Ergebnisse neuer Messungen der Magnetotellurik eingetragen.

Aus den magnetotellurisch bestimmten Werten geht hervor, daß die elektrische Leitfähigkeit im oberen Teil des oberen Mantels größer als $10^{-3} (\Omega\text{m})^{-1}$ und kleiner als $10^{-1} (\Omega\text{m})^{-1}$ ist. Banks (1969) gibt als mittleren Wert etwa $10^{-2} (\Omega\text{m})^{-1}$ an. Wahrscheinlich wird die Leitfähigkeit von Ort zu Ort variieren, sodaß die Verteilung der Leitfähigkeit nicht durch eine Gerade sondern eher durch ein breites Band, welches den Bereich zwischen $10^{-3} - 10^{-1} (\Omega\text{m})^{-1}$ überdeckt, beschrieben werden kann (siehe auch Angenheister (1963)).

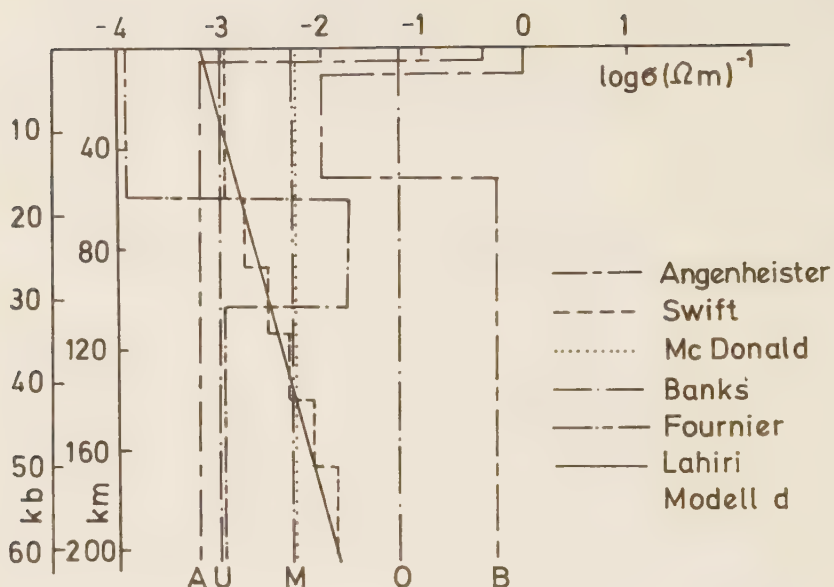


Abb. 33: Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit bis in eine Tiefe von 200 km abgeleitet mit Methoden der Magnetotellurik. Die Kurven A und B von Angenheister sowie die Kurven U und O geben eine untere und obere Begrenzung der Leitfähigkeit an. Die Kurve M von Banks ist die mittlere Leitfähigkeit

8.2.2. Leitfähigkeit abgeleitet aus Labormessungen.

Analog zur Abbildung 33, in die gegenwärtig verfügbare Verteilungen der Leitfähigkeit verschiedener Autoren abgeleitet mit den Methoden der Magnetotellurik zusammenfassend eingetragen worden sind, sind in Abbildung 34 die Ergebnisse von Labormessungen verschiedener Autoren an mehreren Mineralen dargestellt. Es wurden nur Arbeiten herangezogen, in denen vermutliches Mantelmaterial (Olivin, Fayalit, Forsterit, Peridotit) bei hohen Drucken und Temperaturen untersucht wurde. Die Leitfähigkeit des untersuchten Olivins vom Dreiser Weiher weicht bei hohen Temperaturen nur wenig von den Werten anderer Autoren ab.

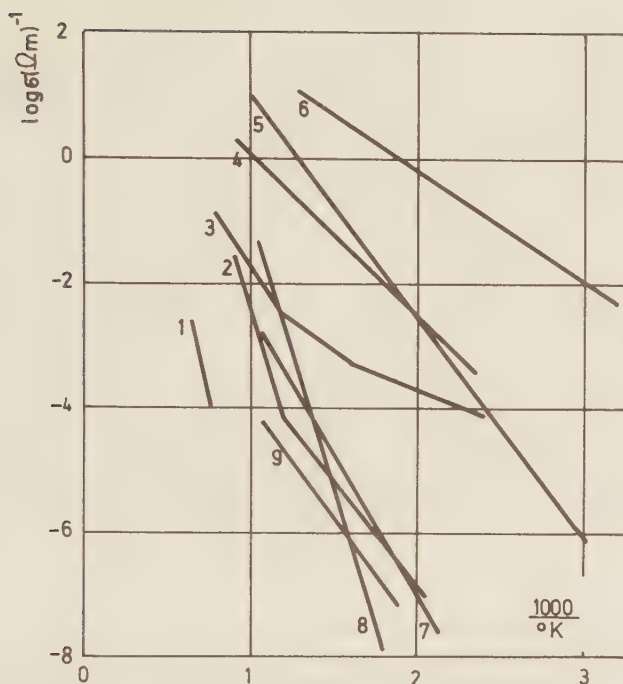


Abb. 34: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Materialien bei hohen Drucken und Temperaturen:
 1 Peridotit (10% Fayalit), 10 kb, Hughes (1956);
 2 Olivin vom Dreiser Weiher, ungesintert, 24 kb, Schult et al. (1969);
 3 Olivin vom Dreiser Weiher, gesintert, 50 kb, eigene Messungen.
 4 Fayalit, 31 kb, Akimoto et al. (1965);
 5 Fayalit, 23 kb, Bradley et al. (1964);
 6 Fayalit (Spinell-Modifikation), 35 kb, Bradley et al. (1962);
 7 Olivin (10% Fayalit), 23 kb, Bradley et al. (1964);
 8 Forsterit, 23 kb, Bradley et al. (1964);
 9 Olivin (10,4% Fayalit), 21,6 kb, Hamilton (1965).

8.2.3. Temperatur-Verteilung in Erdkruste und oberem Erdmantel.

Mit den Methoden der Magnetotellurik erhält man Leitfähigkeiten, die bestimmten Tiefen, also auch Drucken und Temperaturen, zugeordnet sind. Während der Druck in einer vorgegebenen

Tiefe gut bekannt ist, ist die Temperatur nur annähernd bekannt.

Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit im Labor wird die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Druck (Tiefe) und Temperatur bestimmt. Vergleicht man nun die Ergebnisse der Magnetotellurik mit denen der Labormessungen, so lassen sich Temperaturen in bestimmten Tiefen ermitteln, wenn das Probenmaterial der Labormessungen, hier der Olivin, auch tatsächlich Hauptbestandteil in der jeweiligen Tiefe ist. Mit dieser Einschränkung ergab sich aus den hier durchgeführten Messungen bei einer vorgegebenen Leitfähigkeit von $10^{-1} (\Omega\text{m})^{-1}$ (dieser Wert ist gleich der obersten Grenze der mit den Methoden der Magnetotellurik bestimmten Leitfähigkeit) in einer Tiefe von 150 km eine Temperatur von etwa 900°C . Die Temperatur-Verteilung läßt sich graphisch aus Abbildung 35 ermitteln. Hier sind Linien gleicher Leitfähigkeit des gesinterten Olivins vom Dreiser Weiher in ein Druck (=Tiefen)-Temperatur-Diagramm eingetragen.

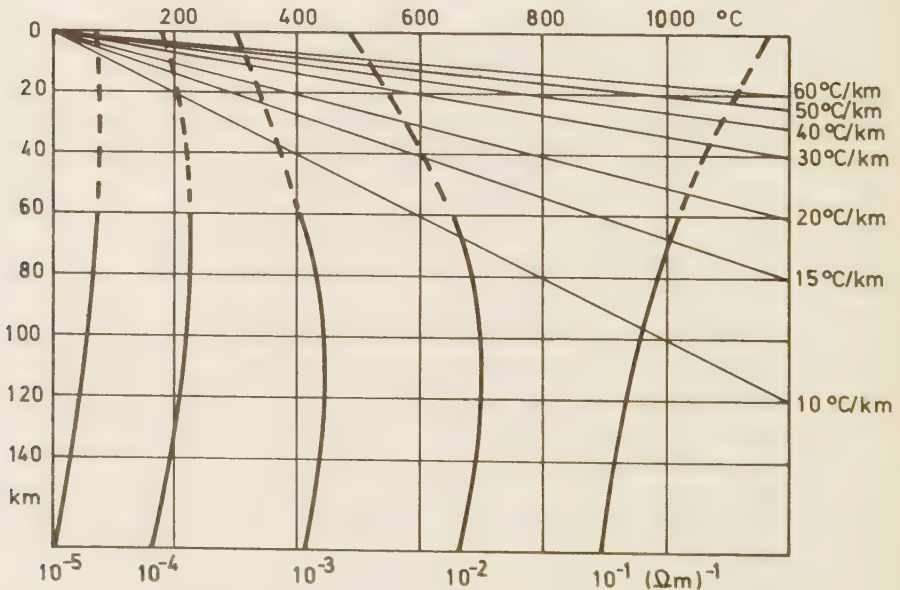


Abb. 35: Linien gleicher elektrischer Leitfähigkeit, gemessen an einer gesinterten Probe natürlichen Olivins vom Dreiser Weiher. Zusätzlich sind verschiedene geothermische Tiefenstufen eingezeichnet.

Die ermittelten Temperaturwerte sind im Vergleich zu Werten vieler Autoren, welche mit Methoden der Seismik und Thermodynamik gearbeitet haben (Jefferey (1929), Verhoogen (1956), Lubimova (1958)) sehr niedrig. Diese Autoren geben für Tiefen von etwa 150 km Temperaturen zwischen $1300 - 1600^{\circ}\text{C}$ an.

Für diese Abweichungen bieten sich folgende Erklärungen an: 1. Die zum Vergleich herangezogenen, mit den Methoden der Magnetotellurik bestimmten Werte sind zu niedrig. 2. Die Zusammensetzung des tatsächlichen Krusten- und Mantelmaterials entspricht ^{nicht} der des untersuchten Olivins; das tatsächliche Material müßte dann eine geringere Leitfähigkeit besitzen.

Einige Autoren finden für den oberen Mantel allerdings auch niedrigere Temperaturen, welche sich nicht sehr von den hier gefundenen Werten unterscheiden: Rikitake (1952) verglich magnetotellurisch ermittelte Werte der elektrischen Leitfähigkeit des oberen Erdmantels mit theoretisch berechneten $\log \sigma(1/T)$ -Kurven von vermutlichem Mantelmaterial und erhielt Temperaturen von $950 - 1000^{\circ}\text{C}$ in 150 km Tiefe. Als Leitungsmechanismus in dieser Tiefe nimmt Rikitake Ionenleitung an. Tozer (1967) schloß aus Überlegungen über die Viskosität des Erdmantels auf eine Temperatur von 1200°C in 600 km Tiefe. Ebenfalls aus Überlegungen über die Viskosität gaben Turcotte et al. (1969) für Tiefen von etwa 400 km eine Temperatur von 1550°C an. Dabei wurde angenommen, daß in Tiefen größer als 200 km der reale Temperatur-Gradient etwa gleich dem adiabatischen (isentropen) von etwa $dT/dz = 0,5^{\circ}\text{K/km}$ ist. Extrapoliert man die oben angegebenen Temperaturen von Tozer und Turcotte et al. mit Hilfe des adiabatischen Temperatur-Gradienten auf Tiefen von etwa 150 km, so ergeben sich zumindest für die Überlegungen von Tozer Temperaturen, die mit den hier bestimmten ungefähr übereinstimmen.

9. Zusammenfassung.

Die elektrische Leitfähigkeit von zwei gepulverten Proben aus natürlichem Olivin vom Dreiser Weiher (Fayalitgehalt: 8,6 Mol%) und aus Kanada (Fayalitgehalt: 3,6 Mol%) sowie eine Einkristall-Probe aus natürlichem Olivin aus Brasilien (Fayalitgehalt: 11,7 Mol%) wurde mittels einer Schutzring-Methode in einer "belt"-Apparatur bei Drucken bis 60 kb und Temperaturen bis 1200°C gemessen. Dabei sind die beim Abkühlen gemessenen Kurven der elektrischen Leitfähigkeit (als Funktion des Kehrwertes der Temperatur $1/T$) nicht gleich denen, welche beim Aufheizen gewonnen wurden, was auf irreversible Veränderungen in der Probe zurückzuführen ist. Da eine der möglichen Veränderungen eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} sein könnte, wurde die Leitfähigkeit bei definiertem Sauerstoff-Partialdruck mit Hilfe einer Puffer-Methode gemessen. Der Probenraum der "belt"-Apparatur wurde dabei vor dem Versuch evakuiert und mit Inertgas gefüllt. Obwohl in dem Olivin keine Oxidation oder Ausscheidung beobachtet werden konnte, war auch in diesem Fall die Abkühl-Kurve nicht gleich der Aufheiz-Kurve. Reversibilität beim Aufheizen und Abkühlen wurde erst erhalten, wenn die pulverförmigen Olivin-Proben in spezieller Weise vorgesintert wurden. Es wird deshalb vermutet, daß Effekte an den Korngrenzen für die elektrische Leitfähigkeit wichtig sind.

Für die untersuchten Druck- und Temperatur-Intervalle kann die elektrische Leitfähigkeit durch die Gleichung

$$\sigma = \sum \sigma_i \cdot \exp(-E_i/kT)$$

beschrieben werden. Die elektrische Leitfähigkeit der hier untersuchten Proben natürlichen Olivins nimmt mit steigenden Drucken und Temperaturen zu. Die Leitfähigkeits-kurve (in einem $\log \sigma - 1/T$ -Diagramm) besteht aus mehreren Geraden verschiedener Steigung. Die Aktivierungs-Energien, die aus den Steigungen der Leitfähigkeits-Geraden berechnet werden können, nehmen mit zunehmendem Druck ab.

Um die Leitungs-Mechanismen im natürlichen Olivin diskutieren zu können, wurde die Hall-Konstante bei Temperaturen

bis 600°C (beim Druck null) und die Thermospannung bei Temperaturen bis 650°C bei einem Druck von 20 kb gemessen. Die Hall-Konstante war ebenso wie die Thermospannung negativ, was auf negative Ladungsträger (Elektronen) hinweist. Für die Hall-Beweglichkeit wurden bei 500°C Werte von $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$ gemessen.

Als mögliche Leitungs-Mechanismen wurden für die tiefen Temperaturen (bis 650°C) Störstellen- und Elektronen-Leitung bzw. Leitung durch "Elektronen-hopping" oder Polaronen-Leitung angenommen. Die Leitung durch "Elektronen-hopping" würde im Olivin nach der Beziehung $\text{Fe}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ erfolgen. Bei höheren Temperaturen ($> 650^{\circ}\text{C}$) dürfte weiterhin Elektronenleitung vorherrschen, welche bei Temperaturen über 1300°C wahrscheinlich von Ionenleitung abgelöst wird.

Die so im Labor erhaltenen elektrischen Leitfähigkeiten wurden mit Werten verglichen, die mit Methoden der Magnetotellurik von anderen Autoren gewonnen worden sind. Hieraus folgte, daß die Temperaturen in einer Tiefe von 150 km etwa gleich 900°C sind. Ältere Autoren (z.B. Verhoogen (1956), Lubimova (1958)) hatten für die gleiche Tiefe höhere Temperaturen angegeben.

Anhang.

1. Druck-Einheiten:

	1 bar	1 atm	1 kp/cm ²	1 psi
1 bar	1	0,9869	1,0197	14,504
1 atm	1,0133	1	1,0332	14,696
1 kp/cm ²	0,9806	0,9678	1	14,223
1 psi	0,0689	0,0680	0,0703	1

$$1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dyn/cm}^2$$

2. Daten der benützten Galvanometer:

	UG 4 M	UG 6 M	UG 7 M
Grenzwiderstand R_{gr}	52000	530	130 Ohm
Innenwiderstand R_i	5500	60	17 Ohm
Stromkonstante C_i	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-7} \text{ A/mm}$
Spannungskonstante C_u	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$11,6 \cdot 10^{-6} \text{ V/mm}$
Schwingungsdauer T_{off}	1,5	1,5	2,0 sec

Literaturverzeichnis.

- Akimoto S., H. Fujisawa: Demonstration of the electrical conductivity jump produced by the olivine-spinel transition. J. Geophys. Res. 70, 443, 1965.
- Andersen D.L., P. Jordan: The composition of the lower mantle. Phys. Earth Planet. Inter. 3, 23 - 35, 1970.
- Angenheister G.: Die Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit in der Erdkruste und im oberen Mantel. Protokoll über das Symposium "Erdmagnetische Tiefensondierung" in Salzgitter-Lebenstedt vom 10. bis 12. Okt. 1963, S. 97 - 109.
- Angenheister G.: Struktur der tieferen Erdkruste im nördlichen Alpenvorland nach Ergebnissen der Refraktions- und Reflexions-Seismik. Beihefte zum Geol. Jahrb. 80, 31, 1969.
- Angenheister G.: Die Erforschung der tieferen Erdkruste. Untersuchungsmethoden und Ergebnisse. Physik in unserer Zeit 1, 59, 1970.
- Angerer v. E., H. Ebert: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1952.
- Balchan H.S., H.G. Brickamer: Effect of pressure on the spectra of olivine and garnet. J. Appl. Phys. 30, 1446, 1959.
- Banks R.J.: Geomagnetic variations and the electrical conductivity of the upper mantle. Geophys. J. Roy. Astr. Soc. 17, 457, 1969.
- Birch F.: Some geophysical applications of high-pressure research. Aus: Solids under pressure. Editors: W. Paul, D.M. Warschauer, McGraw-Hill Book Company, New York London 1963.
- Boyd F.R., J.L. England: The quartz-coesite transition. J. Geophys. Res. 65, 749, 1960.

- Boyd F.R., J.L. England: Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. *J. Geophys. Res.* 65, 741, 1960.
- Bradley R.S., A.K. Jamil, D.C. Munro: Electrical conductivity of fayalite and spinel. *Nature* 193, 965, 1962.
- Bradley R.S., A.K. Jamil, D.C. Munro: The electrical conductivity of olivine at high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1669, 1964.
- Bridgman P.W.: The physics of high pressure. G. Bell and Sons, London, 1958.
- Bullen K.E.: An introduction to the theory of seismology. University Press, Cambridge, 1963.
- Bundy F.B.: Calibration techniques in ultra high pressure apparatus. *Trans. ASME ser. B*, 83, 207, 1961.
- Bundy F.B.: Effect of pressure on emf of thermocouples. Aus: Progress in very high pressure research. Herausgeber: F.B. Bundy, W.R. Hibbard, H.M. Strong; John Wiley and Sons, New York, London, 1962.
- Bundy F.B.: General principles of high pressure apparatus design. Aus: Modern very high pressure techniques. Herausgeber: R.H. Wentorf Jr.; Butterworth, 1962.
- Cantwell W., T.R. Madden: Preliminary report on crustal magnetotelluric measurement. *J. Geophys. Res.* 65, 4202, 1960.
- Claussen W.F.: Alpha-Gamma transformations in iron alloys-calibration of pressure by duplex differential thermal conductivity analysis. Aus: High pressure measurement. Herausgeber: A.A. Giardini, E.C. Lloyd; Butterworth, Washington 1963.
- Clougherty E.V., L. Kaufman: The electrical resistivity of iron from 20 to 1250°C at static pressures from 25 to 95 kilobars. A secondary standard for pressure calibration at high temperatures. Aus: High pressure measurement. Herausgeber: A.A. Giardini, E.C. Lloyd; Butterworth, Washington 1963.
- Comstock C.W.: Some considerations in the design of thick-wall pressure cylinders. *Trans. AICE* 39, 299, 1943.

- Cordona M., W. Paul: Pressure dependence of the direct energy gap in Germanium. *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 138, 1960.
- Coster H.P.: The electrical conductivity of rocks at high temperatures. *Month. Not. Roy. Astr. Soc., Geophys. Suppl.* 5, 193, 1940.
- Dvorak Z.: The temperature dependence of electric conductivity of some basic and ultrabasic rocks of the Bohemian Massif. *Travaux Geophys.* XV, 451, 1967.
- Ernst Th.: Olivine nodules and the composition of the Earth's mantle. *Aus: Mantles of the Earth and terrestrial planets.* Herausgeber: S.K. Runcorn; John Wiley and Sons, London 1967.
- Eugster H.P., D.R. Wones: Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *J. Petr.* 3, 82, 1962.
- Falicov L.M.: The influence of pressure on the band structure of solids. *Aus: Physics of solids at high pressure.* Academic Press, New York 1965.
- Fournier H.G.: Proposition d'une methode pour determiner la structure du premier millier de kilometres de la terre d'après la resistivité apparante. *Acta Geophysica Polonica* XVI, No 3, 215, 1968.
- Frechen J: Führer zu vulkanologisch petrographischen Exkursionen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1962.
- Gerthsen P., E. Kauer, H.G. Keik: Halbleiter einiger Übergangsmetalle im Polaronenbild. *Halbleiterprobleme* 1966.
- Giese P.: Versuch einer Gliederung der Erdkruste im nördlichen Alpenvorland, in den Ostalpen und in Teilen der Westalpen mit Hilfe charakteristischer Refraktions-Laufzeit-kurven sowie eine geologische Deutung. *Geophys. Abh. Inst. Met. u. Geophys. Freien Univ. Berlin*, Band 1 Heft 2, 1968
- Graham H.C., R.M. Tallan, R. Russel Jr.: Particle size dependence of the electrical conductivity of NaCl. *J. Amer. Ceram. Soc.* 50, 156, 1967.

- Griggs D.T., G.C. Kennedy: A simple apparatus for high pressures and temperatures. *Am.J. Sci.* 245, 722, 1956.
- Hall H.T.: Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus: the "belt". *Rev. Sci. Instr.* 31, 125, 1960.
- Hamilton R.M.: Temperature variation of constant pressures of the electrical conductivity of periclas and olivine. *J. Geophys. Res.* 70, 5679, 1965.
- Hanneman R.E., H.M. Strong: Pressure dependence of the electromotive force of thermocouples to 1300°C and 50 kbar. *J. Appl. Phys.* 36, 523, 1965.
- Hauffe K.: Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer Verlag, Berlin, 1966.
- Holland M.G., W. Paul: Effect of pressure on the energy levels of impurities in semiconductors. *Phys.Rev.* 128, 30, 1962.
- Hughes H.: The pressure effect on the electrical conductivity of peridot. *J. Geophys. Res.* 60, 187, 1955.
- Hutson A.K.: Semiconducting properties of some oxides and sulfides. Aus: Semiconductors. Herausgeber: N.B. Hannay; Reinhold Publishing Corp., New York 1959.
- Jefferey S.H.: The Earth. Mac Millan, New York 1929.
- Joffé A.F.: Physics of semiconductors. Infosearch Ltd., London 1960.
- Johnston W.G.: Effect of plastic deformation on the electrical conductivity of silver bromide. *Phys. Rev.* 98, 1777, 1955.
- Kaufman L., A. Leyenaar, J.S. Harvey: The effect of hydrostatic pressure on the f.c.c. b.c.c. reaction in iron-base alloys. Aus: Progress in very high pressure research. Herausgeber: F.P. Bundy, W.R. Hibbard, H.M. Strong; John Wiley and Sons, London, New York 1961.
- Khitarov N.J., A.B. Slutsky, V.A. Pugin: Electrical conductivity of basalts at high P-T and phase transitions under upper mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.* 3, 334, 1970.
- Kohlrausch F.: Praktische Physik. Band 2. Berlin 1962.

- Kozyrev P.T.: Relationship of the conductivity of selenium to pressures of 30000 atm. *Fiz. Tverd.Tela* 1,10,1959.
- Kurnick S.W.: The effect of hydrostatic pressure on the ionic conductivity of AgBr. *J.Chem.Phys.* 20,218,1952.
- Lahiri B.N., A.T. Price: Electromagnetic induction in non uniform conductors, and the determination of the conductivity of the Earth from terrestrial magnetic variations, *Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. A.* 237, 509, 1939.
- Lazarus D., N.H. Nachtrieb: Effect of high pressure on diffusion. *Aus: Solids under pressure. Herausgeber: W. Paul, D.M. Warschauer. McGraw-Hill Book Comp.Inc., New York 1963.*
- Leger J.M., C. Susse, B. Vodar: Propriétés magnétiques du fer et l'invar sous hautes pressions. *Solid state comm.* 1, 115, 1958.
- Lucke O.: Über den physikalischen Zustand der Materie im Erdinneren und den Ursprung des geomagnetischen Feldes. *Aus: Geomagnetismus und Aeronomie Bd. III; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1959.*
- Lubimova H.A.: Thermal history of the Earth with consideration of the variable thermal conductivity of the mantle. *Geophys. J.* 1, 115, 1958.
- Mc Donald K.L.: Penetration of the geomagnetic secular variation through a mantle with variable conductivity. *J. Geophys. Res.* 62, 117, 1957.
- Mataré H.F.: Zum elektrischen Verhalten von Bikristall-zwischenschichten. *Z. Phys.* 145, 206, 1956.
- Muan A.: Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. *Am. J. Sci.* 256, 171, 1958.
- Nathan M.J., W. Paul: Pressure dependence of the resistivity of gold doped silicon. *Phys.Rev.* 128,38,1962.

- Neuhaus A., C. Ballhausen, H.J. Meyer, R.F. Steffen: Arbeiten und Betrachtungen zur Synthese und Kristallchemie anorganischer Verbindungen bei hohen Drucken und Temperaturen. Jahrb. für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf 1965.
- Newitt D.M.: The design of high pressure plant and the properties of fluids at high pressure. Oxford University Press; New York 1940.
- Nichols S.: The design and loading characteristics of a high pressure unit for the range 20 - 70 kbar. J. Sci. Instr. 2, 506, 1969.
- Parkhomenko E.J., A.T. Bondarenko: An investigation on the electrical resistivity of rocks at pressures up to 40 000 kg/cm² and temperatures up to 400°C. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Geofiz. Ser. 12, 1106, 1963.
- Paul W.: Properties of semiconductors at high pressures. Aus: Progress in very high pressure research. John Wiley and Sons; New York 1960.
- Paul W., H. Brooks: Pressure dependence of resistivity of germanium. Phys. Rev. 94, 1128, 1954.
- Paul W., G.L. Pearson: Pressure dependence of the resistivity of silicon. Phys. Rev. 98, 1755, 1955.
- Pierce C.B.: Effect of pressure on the ionic conductivity in doped single crystals of sodium chloride, potassium chloride and rubidium chloride. Phys. Rev. 123, 744, 1961.
- Pitt G.D.: Optical studies of natural and synthetic ferromagnesian minerals subjected to high pressure. Ph.D. thesis, Univ. of Newcastle upon Tyne, 1967.
- Pitt G.D., Tozer D.C.: Optical absorption measurement on natural and synthetic ferromagnesian minerals subjected to high pressures. Phys. Earth Planet. Inter. 2, 179, 1970.
- Pluschke W., H.J. Engell: Ionen- und Elektronenleitung in Magnesiumorthosilikat. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 45, 388, 1968.

- Price A.T.: The electrical conductivity of the Earth.
Quat. J. Roy. Astr. Soc. 11, 23, 1970.
- Rikitake T.: Electrical conductivity and temperature in
the Earth. Bull. Earthquake Res. Inst. Univ. Tokyo
30, 13, 1952.
- Ringwood A.E.: Mineralogy of the mantle. Aus: Advances in
Earth science; Herausgeber: P. Hurley; M.I.T. Press,
Cambridge 1966.
- Ringwood A.E.: Phase transformation and the constitution
of the mantle. Phys. Earth Planet. Inter. 3, 109, 1970.
- Runcorn S.K.: Experiments on the displacement of the ultra-
violet absorption edge of olivine at high pressures.
J. Appl. Phys. 27, 598, 1956.
- Schult A., M. Schober: Measurement of electrical conductivity
of natural olivine at temperatures up to 950°C and
pressures up to 42 kbar. Z. Geophys. 35, 105, 1969.
- Shankland T.J.: Transport properties of olivines. Aus:
The application of modern physics to the Earth and
planetary Interiors. Herausgeber: S.K. Runcorn;
Wiley Interscience; New York 1969.
- Sosman R.B., J.C. Hostetter: The reduction of iron oxides
by platinum, with a note on the magnetic susceptibili-
ty of iron-bearing platinum. J. Wash. Acad. Sci.
5, 293, 1915.
- Staudacher W.: Messung der elektrischen Leitfähigkeit von
natürlichem Augit, Enstatit und Granat bei Tempera-
turen bis 1150°K und Drucken bis 48 kbar. Diplom-
arbeit, Inst. für Angew. Geophys., München 1968.
- Strong H.M.: High temperature methods at high pressure.
Aus: Modern high pressure techniques. Herausgeber:
R.H. Wentorf; Butterworth; London 1962.
- Swift C.M.: A magnetotelluric investigation of an electrical
conductivity anomaly in the southwestern United
States. Ph.D. Thesis, Geophysics Laboratory,
Massachusetts 1967.

- Taylor W.H., W.B. Daniels, B.S.H. Royce, R. Smoluchowski: The effect of hydrostatic pressure on the structure sensitive ionic conductivity in KCl. J. Phys. Chem. Solids 27, 39, 1966.
- Taylor W.H., N.H. Odell, H.F. Fan: Grain boundary barriers in germanium. Phys. Rev. 88, 867, 1952.
- Tozer D.C.: The electrical properties of the Earth's interior. Physics and chemistry of the Earth, 414, 1959.
- Tozer D.C.: Some aspects of thermal convection theory for the Earth's mantle. Geophys. J. 14, 395, 1967.
- Turcotte D.L., E.R. Oxburg: Convection in a mantle with variable physical properties. J. Geophys. Res. 74, 1458, 1969.
- Van Der Ziel A.: Solid state physical electronics. Prentice Hall Inc. 1957.
- Verhoogen J.: Temperatures within the Earth. Physics and Chemistry of the Earth 1, 17, 1956.
- Verwey E.J.W., P.W. Haayman, F.C. Romeijn: Physical properties and cationic arrangement of oxides with special structures. J. Chem. Phys. 15, 181, 1947.
- Volger J.: Note on the Hall potential across an inhomogeneous conductor. Phys. Rev. 79, 1023, 1950.
- Wilson J.: The optical and electrical properties of synthetic olivine crystals. Ph.D. Thesis, Univ. of Newcastle upon Tyne 1965.
- Wones D.R., M.C. Gilbert: The stability of fayalite. Ann. Rep. Direct. Carnegie Inst. Geophys. Lab. 1966-1967.
- Young A.P., P.B. Robbins, W.B. Wilson, C.M. Schwartz: measurement of pressure effect on Seebeck coefficient of powder compacts. Rev. Sci. Instr. 31, 70, 1960.
- Zener C., R.R. Neikes: Exchange interactions. Rev. Mod. Phys. 25, 191, 1953.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Geophysik der Ludwig-Maximilians-Universität München angefertigt. Die Anregung hierzu gab Herr Prof. Dr. G. Angenheister, bei dem ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte. Für zahlreiche Diskussionen und Ratschläge bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. A. Schult vom Institut für Angewandte Geophysik. Auch Herrn Dr. E. Schmidbauer vom selben Institut verdanke ich wertvolle Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. G. Huckenholz vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität München danke ich für das Interesse, das er an meiner Arbeit zeigte. Frau Cammann vom selben Institut führte freundlicherweise die naß-chemischen Analysen durch. Ich bedanke mich weiterhin bei Herrn Prof. Dr. D.D. Klemm vom Institut für allgemeine und angewandte Geologie und Mineralogie der Universität München, in dessen Labor die Analysen mit der Mikrosonde durchgeführt wurden.

Nicht zuletzt möchte ich den Herren Mechanikermeistern Lehner und Bühler aus der Werkstatt des Institutes für Angewandte Geophysik meinen Dank aussprechen, welche die mitunter recht schwierigen Dreh- und Schleifarbeiten ausgeführt haben.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch die Bewilligung der erforderlichen Mittel diese Untersuchungen ermöglicht.

Lebenslauf.

Am 21. Juli 1939 wurde ich, Manfred Schober, als Sohn des Berufssoldaten Johann Schober und seiner Ehefrau Magdalena Schober geb. Seegerer in Rimpfing im Landkreis Würzburg geboren. Von 1945 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Vilseck/Opf.. Im Jahre 1953 trat ich in das Deutsche Gymnasium in Amberg ein, wo ich 1960 das Abitur bestand. Von 1960 bis 1961 erfüllte ich meine Wehrpflicht als Pionier in Schleswig/Schlei.

Im SS 1962 begann ich an der Universität München das Studium der Geophysik. Die Diplomvorprüfung legte ich im WS 1966/67, die Diplomhauptprüfung im WS 1967/68 ab. Auszüge aus meiner Diplomarbeit wurden in der Zeitschrift für Geophysik veröffentlicht.

Ab Mai 1968 fertigte ich die vorliegende Dissertation unter Anleitung meines Lehrers Herrn Prof. Dr. G. Angenheister im Institut für Angewandte Geophysik der Universität München an. Während dieser Zeit war ich halbtags als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut angestellt.

